Parijs 1974

PMTM/T-1

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROYECTO MULTINACIONAL DE TECNOLOGIA DE MATERIALES
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

RELACION ENTRE LOS MECANISMOS DE CRECIMIENTO DEL FILM DE OXIDO Y LA DISOLUCION DEL OXIGENO EN EL METAL SUBYACENTE DURANTE LA OXIDACION DE TITANIO ENTRE 650 y 950°C

Dr. E. A. García

1974

Buenos Aires - Argentina
1982

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROYECTO MULTINACIONAL DE TECNOLOGIA DE MATERIALES
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

RELACION ENTRE LOS MECANISMOS DE CRECIMIENTO DEL FILM DE OXIDO Y LA DISOLUCION DEL OXIGENO EN EL METAL SUBYACENTE DURANTE LA OXIDACION DE TITANIO ENTRE 650 y 950°C

Dr. E. A. García

Buenos Aires - Argentina

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

THÈSE

PRESENTÉE A L'UNIVERSITÉ DE PARIS - SUD, CENTRE D'ORSAY

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Par

EDUARDO ARTURO GARCIA

Docteur ès-Sciences de l'Université
de La Plata (Argentine)

Sujet de la Thèse

RELATION ENTRE LES MECANISMES DE CROISSANCE DU FILM D'OXYDE ET DE LA DISSOLUTION DE L'OXIGÈNE DANS LE MÉTAL SOUS-JACENT AU COURS DE L'OXYDATION DU TITANE ENTRE 650 ET 950°C

SOUTENUE LE 10 AVRIL 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRÉSIDENT	M. P. LACOMBE
EXAMINATEURS	MM. J. BENARD J. BARDOLLE G. BÉRANGER
INVITÉ	M. ARMAND

REPRINT FROM: Metaux Corrosion Industrie, 638 - 640 (1978), 641 (1979)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549228_0022

RESUMEN

Se estudió el comportamiento del títanio durante ensayos de oxidación en oxígeno puro a presión atmosférica a temperaturas comprendidas entre 650 y 950° C.

Este estudio esta dirigido a caracterizar las dos partes principales que son el resultado de la oxidación del titanio, la formación de una capa superficial de óxido y la disolución del oxígeno en el metal subyacente.

Se han realizado ensayos termogravemítricos los que presentan dos regímenes sucesivos, uno que hemos denominado pseudo-parabólico que indicaría que la difusión de iones a través de la capa de óxido controla el proceso y otro que hemos denominado pseudo - lineal.

Se ha mostrado que tanto la cinética de oxidación pseudo-parabólica como la pseudo - lineal están en realidad formadas por una serie de pequeños regímenes parabólicos que corresponden a un aumento de peso de aproximadamente 0,43 mgr/cm^2. Este resultado sugiere la formación repetida de capas de óxido sobre la forma de estratos paralelos a la superficie.

Un estudio morfológico de la capa de óxido formada mostró la existencia de esta estructura estratificada y de aproximadamente el mismo espesor de cada capa.

La difracción de rayos X y electrones, mostró que el óxido estaba compuesto de TiO_2 , TiO_{2-x} , Ti_2O_3 y TiO.

El estudio de la morfología de la superficie externa del óxido ha mostrado que en el ámbito de temperatura estudiado la difusión de iones titanio a través de dicha capa de óxido da lugar a la formación de figuras de crecimiento. Por el contrario a bajas temperaturas 500 y 600°C la oxidación se produciría en la interfase óxido-metal-α y el mecanismo que controla la misma sería el de la difusión de oxígeno a través de la capa de óxido, lo que explicaría a estas temperaturas la ausencia de figuras de crecimiento.

Para estudiar la disolución del oxígeno en el metal subyacente se ha utilizado dos técnicas con el objeto de: determinar la concentración de oxígeno en función de la profundidad mediante el método de microanálisis basado en la utilización de la reacción nuclear O^{16} (d,p) O^{17*} y el de difracción de rayos-X para la determinación de los parámetros cristalinos a y c del titanio-α en función de la concentración de oxígeno.

Con el objeto de cuantificar la influencia que tiene la introducción de oxígeno en el titanio sobre su dureza se realizaron ensayos de microdureza en función de la concentración de oxígeno lo que mostró que la misma no es una propiedad lineal y univoca de la concentración del oxígeno disuelto en la red, salvo a muy bajas concentraciones.

Finalmente este tipo de determinaciones permitió calcular el coeficiente de difusión de oxígeno en el titanio - α que puede ser escrito como:

$$D = 0,45 \exp\left(-\frac{48000}{RT}\right)$$

Relation entre les mécanismes de croissance du film d'oxyde et de la dissolution de l'oxygène dans le métal sous-jacent au cours de l'oxydation du titane entre 650 et 950°C

par **Eduardo Arturo GARCIA** *
Docteur ès-sciences de l'Université de La Plata
(Argentine)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'oxygène dissous dans les métaux de structure hexagonale compacte a une influence marquée sur les propriétés de ces métaux, notamment sur la tenue à l'oxydation, sur les paramètres cristallins et sur la microdureté.

Un grand nombre de travaux a été effectué, en particulier dans le cas du zirconium. Il est intéressant de tenter de généraliser ce type d'étude au cas des deux homologues du zirconium du groupe IV A, à savoir : le titane et le hafnium. Le choix du titane s'imposait presque naturellement étant donné le regain d'intérêt que connaît actuellement ce métal, en particulier dans le domaine des industries chimique et aéronautique.

Le titane possède deux formes allotropiques :

— forme α de structure « h.c. » dont les paramètres sont $a = 2{,}950$ Å et $c = 4{,}683$ Å stable en dessous de 882 °C;

— forme β de structure « c.c. » dont le paramètre est $a = 3{,}280$ Å stable entre 882 °C et 1 680 °C.

Le titane dissout des quantités importantes d'oxygène, la concentration à saturation étant de 34 at. % d'oxygène. L'oxygène dissous dans le titane α occupe, pour des raisons stériques, les sites interstitiels octaédriques de la maille h.c. dans le modèle des sphères « dures » :

— rayon atomique de l'oxygène : 0,60 Å;

— rayon du site tétraédrique : 0,33 Å;

— rayon du site octaédrique : 0,61 Å.

La détermination du diagramme d'équilibre Ti-O a déjà fait l'objet de nombreux travaux [1-8] et le diagramme le plus utilisé aujourd'hui est celui représenté sur la figure I-1.

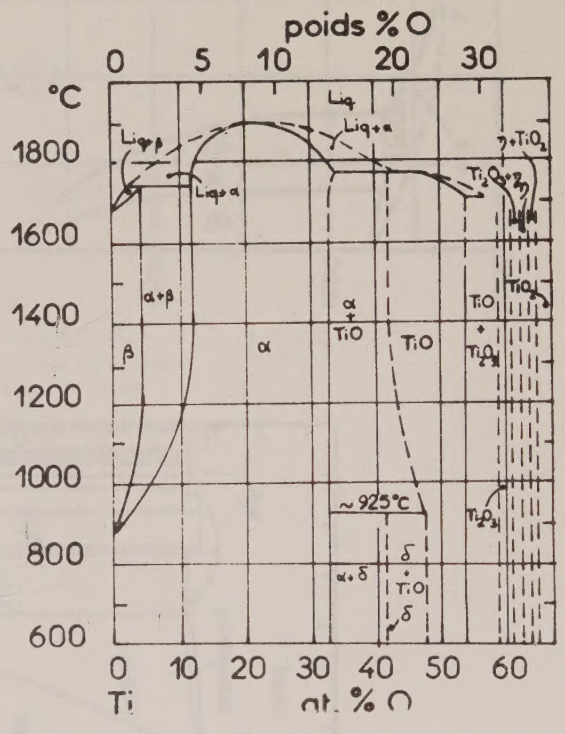
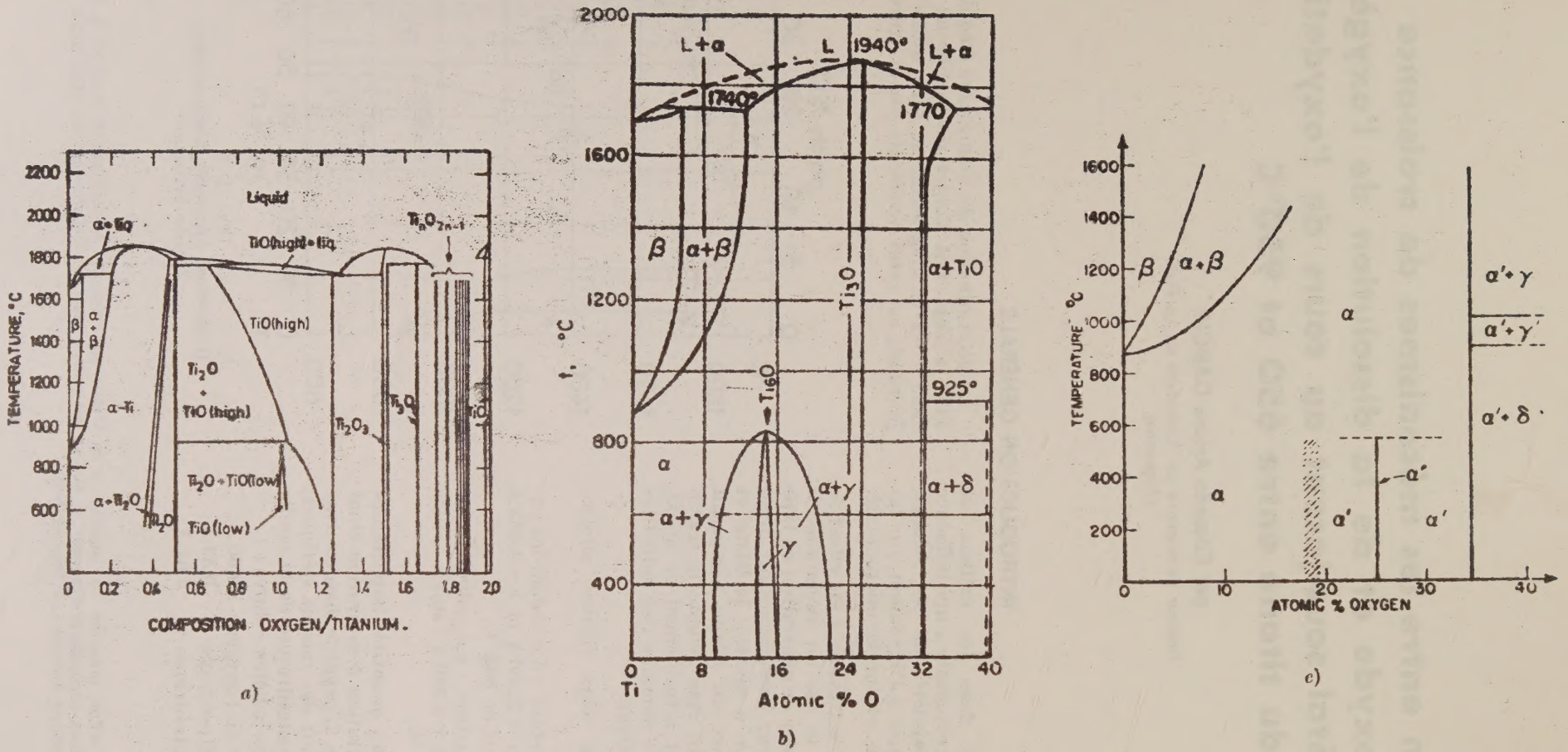


Fig. I-1
Diagramme d'équilibre titane-oxygène d'après Stringer [23].

* Thèse de docteur d'Etat préparée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université Paris XI, à Orsay, et dirigée par les Professeurs Lacombe et Béranger. E. Garcia est actuellement au Département de Métallurgie de la « Comision Nacional de Energia Atomica », à Buenos Aires.



a)

b)

c)

FIG. I - 2

Diagrammes d'équilibre :
a) d'après Wahlbeck et Gilles [6];
b) d'après Kornilov [7];
c) d'après Simmons et Scheibner [8].

Ces diagrammes varient suivant ces auteurs pour la phase α du titane (0 - 33 at % en oxygène).

Cependant, le domaine de la phase α (0-34 atomes % d'oxygène) à température inférieure à 900 °C reste encore à préciser, notamment en ce qui concerne le nombre et le type des phases formées.

La figure I-2 illustre à ce propos la controverse, relative à ce diagramme, entre différents auteurs. On constate que, dans le domaine de solubilité de l'oxygène, il existerait, suivant les auteurs, de vraies phases du type Ti_2O, Ti_3O et Ti_6O. Il est important de remarquer que des phénomènes de distribution ordonnée de l'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques ont été mis en évidence [3, 5, 9, 10] pour les compositions Ti_2O_{1-x}, Ti_2O, Ti_3O et Ti_6O.

Or, cette zone du diagramme est particulièrement importante pour interpréter les résultats d'oxydation du titane et proposer le mécanisme qui contrôle le phénomène. En effet, au cours de l'oxydation, on observe la formation simultanée d'une couche superficielle susceptible de comprendre un ou plusieurs oxydes de titane et d'une solution solide Ti-O sous-jacente à cette couche.

Un grand nombre de travaux ont déjà été effectués sur l'oxydation du titane [11, 22] : étude de la cinétique, identification des oxydes formés, structure des couches et mise en évidence de la solution solide Ti-O sous-jacente à la couche d'oxyde. D'après l'ensemble des résultats connus actuellement, le problème est assez complexe. En ce qui concerne plus particulièrement la cinétique, d'après Kofstad, on observe au moins quatre types de lois cinétiques qui dépendent de la température et de la durée de l'essai (fig. I-2 *bis*).

Dans ce travail, nous avons étudié, d'une part, l'oxydation du titane et, d'autre part, les caractéristiques physiques et métallurgiques de la solution solide titane-oxygène, afin d'illustrer le rôle de l'oxygène dissous sur le comportement du titane au cours de son oxydation dans le domaine de température correspondant à l'existence de la phase α (fig .I-1).

L'exposé de notre travail ainsi défini est divisé en quatre parties principales, plus une annexe.

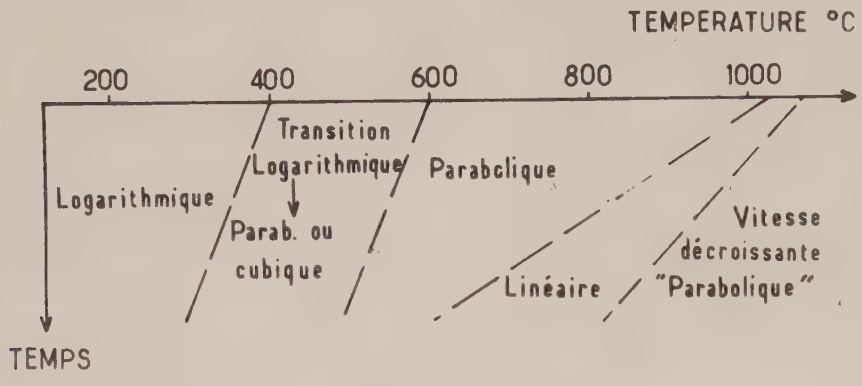


FIG. I - 2 *bis*

Diagramme schématique
représentant les différentes lois cinétiques
observées pour l'oxydation du titane
(d'après Kofstad [22]).

CHAPITRE PREMIER

Cinétique d'oxydation du titane

I.1. — INTRODUCTION

L'oxydation du titane, comme nous l'avons déjà indiqué, résulte, d'une part, de la formation et de la croissance d'une couche d'oxyde superficielle et, d'autre part, de la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent pour former une solution solide interstitielle. Dans ce chapitre, nous étudierons la cinétique d'oxydation du titane, en conditions isothermes entre 650 et 850 °C pour des durées maximales de 160 heures environ.

I.2. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Les échantillons utilisés sont des plaquettes de titane, élaboré selon le procédé Kroll, et dont les dimensions sont 10 × 15 × 1 mm. L'analyse chimique du titane utilisé est donnée dans le tableau I-1.

L'état de surface a une influence marquée sur les propriétés physicochimiques des métaux. Nous avons donc, dans un premier temps, étudié différents modes de polissage (mécanique, chimique, électrolytique) et déterminé chaque fois les teneurs superficielles en éléments légers comme O, C, N et F, afin de sélectionner le meilleur type de polissage donnant le meilleur état structural et une contamination minimale.

Tableau I-1
Titane

Elément	Teneur (10^{-6})
O	930
Fe	650
N	150
H	50
C	170
Si	< 250

I.2.1. - Préparation des échantillons

I.2.1.1. - Différents types de polissage du titane

L'étude comparative de différents types de polissage mécanique a porté sur les modes suivants :

a) papier recouvert de carbure de silicium de granulométrie 220, 320, 400 et 600 par ordre chronologique);
b) diamant jusqu'à 1 µm;
c) alumine (24 heures).

Les échantillons étaient soit recuits pendant 2 heures à 800 °C, sous un vide de 10^{-6} torr, soit bruts de laminage. De même, différents bains de polissage chimique ont été essayés :

Nature	Composition	N° du bain
HF	2 %	1
HNO_3	20 %	
H_2O	78 %	
HF	5 %	2
HNO_3	20 %	
H_2O	75 %	
HF	5 %	3
H_2O	95 %	
HNO_3	20 %	4
H_2O	80 %	
HF	70 ml	5
H_2SO_4	40 ml	
Acide lactique	100 ml	

Le polissage chimique était effectué à la température ordinaire, par exemple par immersion et légère agitation de l'échantillon dans le bain de polissage pendant des durées comprises entre 20 et 120 secondes. L'échantillon était ensuite rincé à l'eau et séché à l'alcool. Le dernier bain a été aussi utilisé comme bain de polissage électrochimique à environ — 5 °C. Le bain est alors placé dans un bécher de polyéthylène supportant un ensemble de trois cathodes en graphite qui entourent l'échantillon. Celui-ci est maintenu par un fil de titane soudé par points.

Le polissage électrolytique était réalisé sous une tension de 15 volts, une densité de courant de 100 mA/cm² et pendant 25 minutes; cette méthode est dérivée de celle proposée par Bardolle [24].

I.2.1.2. - Influence du type de polissage sur la contamination superficielle

Une méthode qui permet le dosage direct de la concentration superficielle en éléments légers, comme l'oxygène, l'azote, le fluor et le carbone, a été utilisée.

Celle-ci est basée sur l'observation de réactions nucléaires et, en particulier, des réactions $^{16}O\ (d, p)$, $^{17}O^*$, $^{14}N\ (d, \alpha)\ ^{12}C^*$ ou $^{14}N\ (d, \alpha)\ ^{12}C$, $^{19}F\ (d, \alpha)\ ^{17}O^*$ ou $^{19}F\ (d, \alpha)\ ^{17}O$ et $^{12}C\ (d, p)\ ^{13}C$.

Cette méthode d'analyse par observation directe des réactions nucléaires a été mise au point par G. Amsel[25, 26] et ses collaborateurs (Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S., Paris). En particulier, David[27] et Maurel et Dieumegard[28] ont déterminé les conditions de dosage respectivement de l'azote ^{14}N et du fluor ^{19}F. La description détaillée de cette méthode ainsi que ses applications métallur-

Tableau I - 2

N° éch.		Oxygène At %/cm² × 10^{-16}	Azote At %/cm² × 10^{-16}	Fluor At %/cm² × 10^{-16}	Carbone At %/cm² × 10^{-16}
1	(*a*)	2,96	1,15	—	3,44
2	(*b*)	14,1	0,14	—	2,77
3	(*c*) + (*b*)	5,23	0,17	—	1,46
4	(*b*) + (*d*)	6,52	0,07	—	2,96
5	(*c*) + (*b*) + (*d*)	1,52	0,07	—	1,28
6	(*b*) + (*e*) 20 sec, bain n° 1	4,35	0,07	0,19	1,50
7	(*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 1	2,22	0,05	0,13	0,74
8	(*b*) + (*e*) 120 sec, bain n° 1	2,34	0,05	0,18	0,83
9	(*c*) + (*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 1	2,38	0,01	0,19	1,03
10	(*c*) + (*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 3	7,44	0,07	0,46	1,83
11	(*c*) + (*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 4	7,69	0,11	—	1,62
12	(*c*) + (*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 2	2,87	0,06	0,14	1,04
13	(*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 5	10,4	0,15	0,26	3,00
14	(*c*) + (*b*) + (*e*) 60 sec, bain n° 5	9,53	0,13	0,16	2,22
15	(*c*) + (*b*) + (*f*) 150 sec, 15 V, 0,2 A, bain n° 5	3,89	0,06	0,12	1,11
16	(*c*) + (*b*) + (*f*) 600 sec, 15 V, 0,2 A, bain n° 5	3,85	0,06	0,17	1,01
17	(*g*)	5,05	0,06	—	1,27

Polissage titane pur.

a) Polissage au papier 600 à sec;
b) Polissage au papier 600 avec eau;
c) Décapage + recuit 2 h à 800 °C;
d) Polissage alumine;
e) Polissage chimique;
f) Polissage électrochimique;
g) Polissage diamant.

giques ont été rapportées par ailleurs[29, 30]. Nous nous limiterons à un bref rappel du principe de cette méthode ainsi que des principaux éléments nécessaires pour son utilisation dans le cas du titane (voir annexe). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I-2.

Les échantillons 1 et 2 ont été polis mécaniquement dans les mêmes conditions, sauf que l'un a été poli à sec et l'autre sous courant d'eau. Le polissage avec eau augmente la contamination en oxygène, celle-ci étant quatre fois plus importante; par contre, la concentration superficielle d'azote est dix fois plus petite et celle du carbone 20 % plus petite lors du traitement sous eau.

L'influence d'un recuit de 2 heures à 800 °C sur le polissage au papier 600 avec eau est établie en comparant les échantillons 2 et 3. Les résultats relatifs aux échantillons 2 et 4 montrent les modifications introduites par un polissage à l'alumine. La contamination en oxygène et en azote décroît d'un facteur deux; par contre, le polissage à l'alumine ne suffit pas pour éliminer les particules de carbone incrustées dans le métal. La concentration superficielle mesurée en oxygène et en azote diminue, parce que la surface effective d'analyse est plus petite, du fait que l'état de surface obtenu est meilleur.

L'effet de l'alumine étudié sur deux échantillons recuits (échantillons 3 et 5) se traduit par une diminution d'azote et d'oxygène; la concentration de carbone, par contre, reste presque constante.

La comparaison des échantillons 2 et 6, puis 7 et 8, montre la modification de l'état superficiel par polissage chimique avec la solution n° 1, ainsi que l'influence du temps de polissage (20, 60 et 120 secondes).

Pour le polissage de 20 secondes, il y a une diminution de l'oxygène, de l'azote et du carbone, mais il apparaît alors du fluor provenant de la solution.

Le polissage de 60 secondes est encore meilleur; nous observons une moindre contamination en oxygène, azote et carbone.

Par contre, *un polissage de 120 secondes* ne change pas la contamination; pour cette même solution, par rapport au polissage de 60 secondes, n° 1, nous remarquons de plus que la contamination en fluor provenant du bain chimique est sensiblement constante, quel que soit le temps de polissage. Le temps optimum de polissage semble donc être de 60 secondes. Il faut dire que le gravage des grains augmente avec la durée de polissage chimique.

Les échantillons 7 et 9 montrent que le recuit préalable n'a aucune influence sur le polissage chimique. En outre, l'augmentation de la concentration (solution 2) du fluor de 2 % (solution n° 1) à 5 % (solution n° 2) n'a aucune influence sur la contamination en fluor (échantillons 7 et 9). L'élimination de HNO_3 du bain de polissage (solution n° 3) entraîne une augmentation de la concentration d'oxygène, de fluor et de carbone (échantillons 10 et 12). Les échantillons 11 et 12 montrent l'effet produit en changeant la solution n° 2 par la solution n° 4 où nous avons remplacé l'acide fluorhydrique par l'eau : on observe une augmentation de la concentration superficielle d'oxygène, d'azote et de carbone et la disparition du fluor.

La solution n° 5, utilisée pour le polissage électrolytique, a été essayée pour le polissage chimique sur les échantillons 13 et 14, respectivement non recuit et recuit; on constate une grande contamination superficielle pour tous les éléments; par contre, les échantillons 15 et 16, polis électrolytiquement avec la même solution n° 5, pendant différents temps, présentent dans ce cas une contamination superficielle faible et constante, ce qui montre qu'un même bain peut donner de mauvais résultats par polissage chimique et de bons résultats par polissage électrolytique.

Le polissage au diamant n'entraîne pas, bien sûr, de contamination en fluor mais, par rapport aux meilleurs polissages, chimique (échantillon 7) et électrochimique (échantillon 14 ou 16), il y a une augmentation en oxygène et en carbone.

I.2.1.3. - Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que le polissage électrolytique donne une faible contamination superficielle en éléments étudiés, O, C, N et F. Il confère, en outre, un bon état de surface (fig. I-3) par rapport aux différents polissages. Pour cette raison, nous avons utilisé dans ce travail le polissage électrolytique défini précédemment, avec la solution n° 5 et pour des durées de 10 minutes.

I.2.2. - Méthode d'étude de la cinétique d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation du titane ont été étudiées par microgravimétrie dans l'oxygène pur, sous pression atmosphérique et pour des durées de 160 heures au maximum.

Les augmentations de poids, en fonction du temps, ont été déterminées à l'aide de différents types de thermobalances à enregistrement, soit discontinu, soit continu.

Les essais d'enregistrement discontinu et continu ont été effectués respectivement à

FIG. I - 3

Aspect micrographique
de la surface de l'échantillon n° 17 du tableau I - 2.

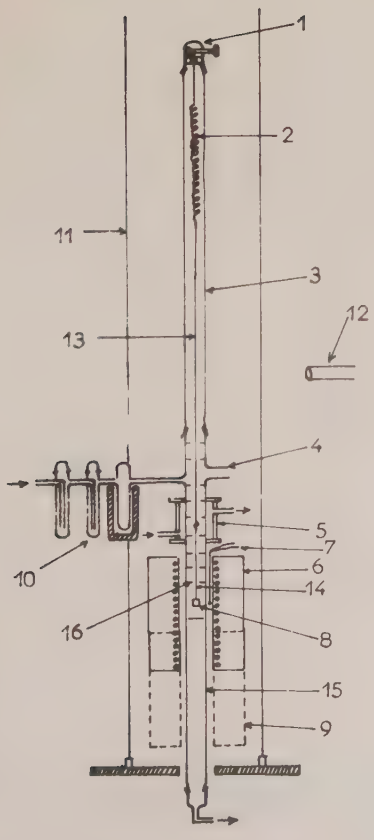


FIG. I - 4

Schéma de la thermobalance type **Mac Bain.**

1) Système de centrage du ressort.
2) Ressort (Ni Span C Alloy 902).
3) Tube en pyrex.
4) Sortie pour adjonction d'un groupe de pompage secondaire.
5) Système de refroidissement par circulation d'eau.
6) Four (position normale).
7) Thermocouple.
8) Echantillon soumis à l'essai d'oxydation.
9) Position basse du four.
10) Système de purification du gaz (silicagel, P_2O_5).
11) Fil d'acier pour suspension antivibration de l'ensemble de la thermobalance.
12) Cathétomètre optique.
13) Fil de suspension (alliage Ni-Span C Alloy 902).
14) Fil de platine.
15) Tube en quartz.
16) Plateaux d'acier inoxydable.

l'aide d'une thermobalance du type Mac Bain d'une part, d'une thermobalance « Adamel » et d'une thermobalance « Setaram » d'autre part.

I.2.2.1. - Thermobalance type Mac Bain

La figure I-4 présente le schéma de la thermobalance utilisée. Le ressort de suspension est constitué d'un fil en alliage Ni Span C-902, alliage dont le coefficient de température du module d'élasticité est voisin de zéro. Les allongements du ressort, dus à une augmentation de poids de l'échantillon, sont suivis à l'aide d'un cathétomètre optique. Un étalonnage préalable du ressort permet de connaître les augmentations de poids. La sensibilité est de 100 µgr environ. La purification de l'oxygène est réalisée par passage du gaz à travers des colonnes contenant du gel de silice et de l'anhydride phosphorique.

Ces essais d'enregistrement discontinu ne permettent d'avoir, en fait, que des relevés point par point, à intervalles de temps plus ou moins serrés. Il n'est donc possible de tracer qu'une courbe moyenne, qui ne permet pas de révéler toute anomalie ou discontinuité, même périodique, se produisant à des intervalles de temps courts. D'où la nécessité d'obtenir des enregistrements continus.

I.2.2.2. - Thermobalance Adamel

Nous avons utilisé une thermobalance Adamel à enregistrement continu par suiveur de spot (fig. I-5). Cette thermobalance, moins sensible que la précédente (< 150 µgr), permet toutefois de vérifier si les lois que nous avons trouvées de façon discontinue sont bien établies. La principale difficulté de cette thermobalance réside dans le fait qu'il faut chauffer le four avec l'échantillon placé à l'intérieur de celui-ci, dans l'enceinte réactionnelle; le temps mis pour stabiliser la température du four dépend de cette température : pour les essais à 800 °C, ce temps est inférieur à 60 minutes.

I.2.2.3. - Thermobalance Setaram

Des essais complémentaires ont pu être réalisés à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud Setaram B 60 (*) (fig. I-6), afin d'opérer avec une bien meilleure sensibilité, de vérifier les résultats obtenus selon les méthodes décrites ci-dessus et surtout de détecter toute anomalie sur la courbe cinétique.

Les variations de poids Δp sont compensées par une force électromagnétique créée par une bobine. Les variations de tension Δv aux bornes de cette bobine sont proportionnelles à Δp. Elles sont mesurées par la méthode

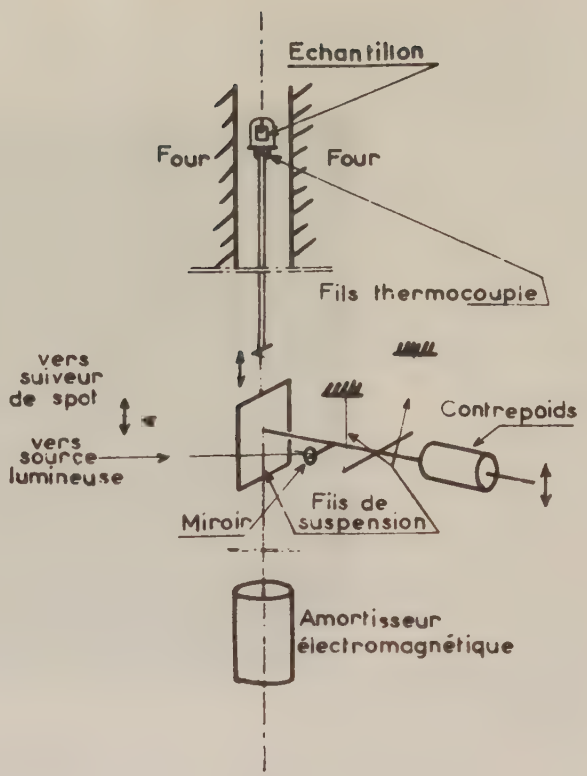


Fig. I - 5
Schéma de la thermobalance Adamel.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

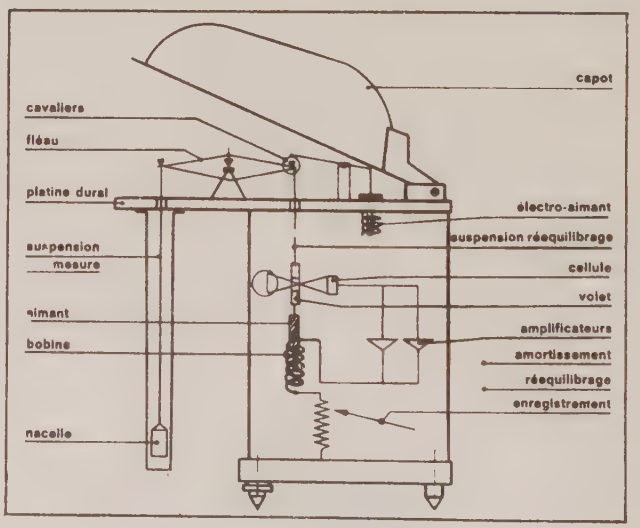


Fig. I - 6
Schéma de la thermobalance Setaram.

(*) Nous remercions M. le Professeur Gerdanian ainsi que M. Picard de nous avoir permis de réaliser ces essais sur une thermobalance Setaram B 60 de leur laboratoire.

d'opposition. L'indication de la thermobalance varie avec la température ambiante à raison de 40 µgr environ par degré; la balance est donc thermostatée à ± 1 °C près afin d'éviter ces corrections. En respectant scrupuleusement ces conditions d'utilisation, la sensibilité utile de la thermobalance est de 15 µgr sur de longues périodes.

Pour éviter le même type de problème que celui rencontré avec la thermobalance Adamel, le four est chauffé sous atmosphère d'argon; quand la température de l'échantillon est stabilisée à la température de l'expérience, l'oxygène est introduit; cette procédure perturbe le début de la cinétique jusqu'au moment où la pression d'oxygène atteint la pression atmosphérique. Comme, en général, ce temps est assez long, nous avons adopté un autre mode opératoire : chauffage de l'échantillon sous argon, puis pompage de l'argon jusqu'à obtention d'un vide de 10^{-3} torr et introduction de l'oxygène sans perturber l'équilibre de la balance. De cette façon, on ne perd que les 10 à 15 premières minutes de l'essai sur l'enregistrement.

I.3. — CINÉTIQUE D'OXYDATION DU TITANE

I.3.1. - Résultats expérimentaux

I.3.1.1. - Thermobalance type Mac Bain

La figure I-7 rassemble les résultats obtenus. En régime permanent d'oxydation, la cinétique peut être représentée par l'expression $(\Delta m/S)^n = kt$, dans laquelle $\Delta m/S$ est le gain de masse par unité de surface à l'instant t, n caractérise la loi cinétique et k, coefficient positif, est la constante de vitesse. Le tableau I-3 donne les différentes valeurs obtenues pour n.

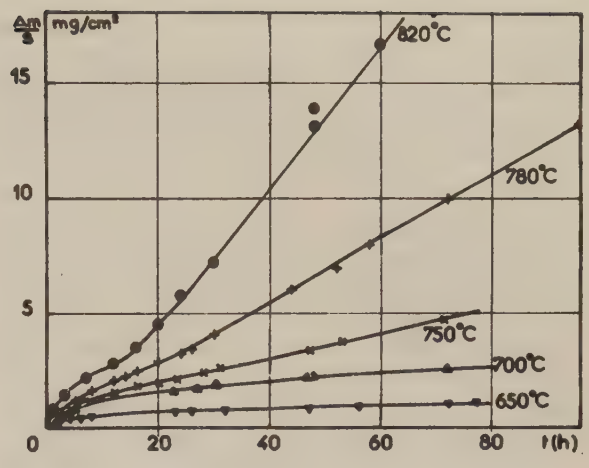


FIG. I - 7

Cinétique d'oxydation du titane pur obtenue à l'aide d'une thermobalance Mac Bain (enregistrement discontinu).

On constate que la nature de la cinétique dépend fortement de la température et également de la durée, pour une température donnée.

— Aux températures inférieures ou égales à 700 °C, l'oxydation suit une cinétique parabolique pour la durée étudiée.

— Au delà de 700 °C, l'oxydation présente une période initiale à cinétique parabolique suivie d'une transition qui conduit vers une cinétique plus rapide, la loi de cette dernière étant proche d'une loi linéaire. Cette transition apparaît d'autant plus vite et l'oxydation est d'autant plus rapide que la température est élevée. Il est intéressant de remarquer que, lorsque la cinétique est parabolique, elle l'est depuis le début de l'essai.

TABLEAU I - 3

Oxydation du titane - Résultats correspondant à la figure I - 7.

TEMPÉRATURE (°C)	DURÉE	n	GAIN DE MASSE A LA TRANSITION (mg/cm²)
650	76	1,90	—
700	72	2,12	—
750	< 30	1,89	2,5
	> 30	1,39	
780	< 15	1,79	2.4
	< 15	1.22	
820	< 15	1,95	3,1
	> 15	0,81	

I.3.1.2. - Thermobalance Adamel

A titre d'exemple, une courbe d'augmentation de poids obtenue par enregistrement continu est portée sur la figure I-8, correspondant à un échantillon de titane pur oxydé pendant 60 heures à 800 °C.

Il est bien évident que tout ce qui a été dit dans le paragraphe précédent est confirmé par cette courbe. Une observation attentive révèle certains décrochements périodiques, séparés par des variations $\Delta(\Delta m/S)$ constantes. Il est possible de visualiser les décrochements si le gain de masse est représenté en fonction de la racine carrée du temps (fig. I-9) : les variations $\Delta(\Delta m/S)$ correspondantes sont de 0,4 mg/cm² environ pour lesquelles la cinétique est bien représentée. Pour chaque intervalle, on observe, à la sensibilité de l'essai, une ligne droite traduisant une loi cinétique parabolique. Pour mieux voir ce phénomène, nous avons représenté sur la figure I-10 la dérivée du gain de masse par rapport à la racine carrée du temps en fonction de la racine carrée du temps. Il faut remarquer que cette succession de petites paraboles est observée aussi bien dans la zone appelée parabolique que dans la zone appelée linéaire. Pour cette raison, ces zones seront appelées maintenant pseudo-parabolique (PP) et pseudo-linéaire (PL).

Dans la partie de la cinétique pseudo-linéaire, la représentation de $d(\Delta m/S)/d\sqrt{t}$ en fonction de $\sqrt{t}$ doit donner une ligne droite de pente $2k_{PL}$ correspondant à l'équation $\Delta m/S = k_{PL}t$; l'indice PL dénote que cette constante est obtenue en lissant toutes les différentes paraboles par une ligne droite.

Dans la partie pseudo-parabolique, la même représentation doit donner une ligne de pente nulle où l'ordonnée à l'origine est égale à $\sqrt{k_{PP}}$, où k_P, correspond à l'équation (pseudo-parabolique) $(\Delta m/S)^2 = k_{PP}t$, la constante k_P étant calculée de la même manière que k_{PL}.

Il faut remrquer que chaque petite parabole sera représentée dans le même graphique par un segment de droite horizontal d'ordonnée $\sqrt{k}$ correspondant à l'équation $(\Delta m/S)^2 = kt$.

A partir de la figure I-10 sont déduites les valeurs des constantes, soit $k_{PP} = 1{,}96 \times 10^{-4}$ mg²/cm⁴ . sec et $k_{PL} = 8 \times 10^{-5}$ mg/cm² . sec et une valeur moyenne du gain de masse par unité de surface correspondant à chaque parabole élémentaire de

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = (4{,}33 \pm 0{,}73) \times 10^{-1} \ \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$$

Pour étudier d'une façon plus fine les petites paraboles élémentaires, nous avons fait deux essais complémentaires d'oxydation dans

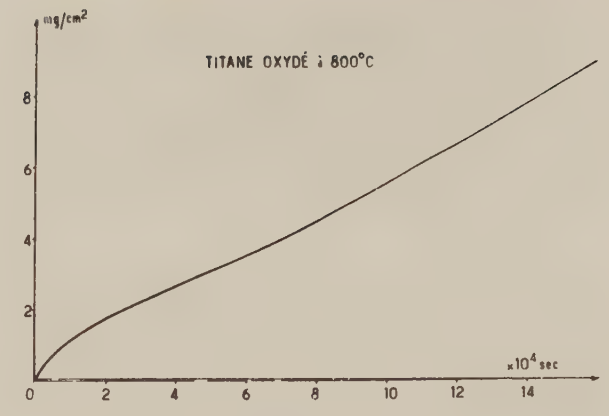


FIG. I - 8

Cinétique d'oxydation du titane pur obtenue à l'aide d'une thermobalance Adamel (enregistrement continu).

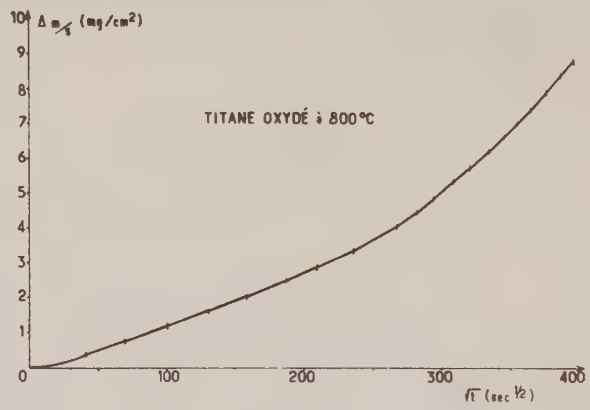


FIG. I - 9

Cinétique d'oxydation de la figure I-8 représentée en coordonnées paraboliques.

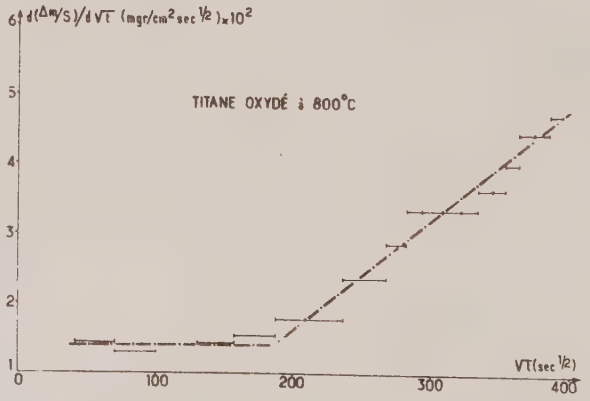


FIG. I - 10

Cinétique d'oxydation de la figure I - 8 : variation de la dérivée du gain de masse par rapport à la racine carrée du temps en fonction de la racine carrée du temps.

une thermobalance à enregistrement continu beaucoup plus sensible.

I.3.1.3. - Thermobalance Setaram

L'une des cinétiques obtenues à l'aide de cette thermobalance est représentée sur la figure I-11, où nous retrouvons nettement les parties paraboliques trouvées précédemment.

La valeur moyenne calculée sur quinze paraboles élémentaires est de :

$$\Delta\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = 4{,}39 \times 10^{-1}\ \text{mg/cm}^2$$

avec un écart type standard de $\Delta\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = 0{,}47 \times 10^{-1}\ \text{mg/cm}^2$.

Ce résultat est en accord satisfaisant avec l'essai précédent. Cependant, les premières petites paraboles signalées par un astérisque correspondent à une zone très perturbée du fait de la variation importante de la pression d'oxygène dans l'enceinte.

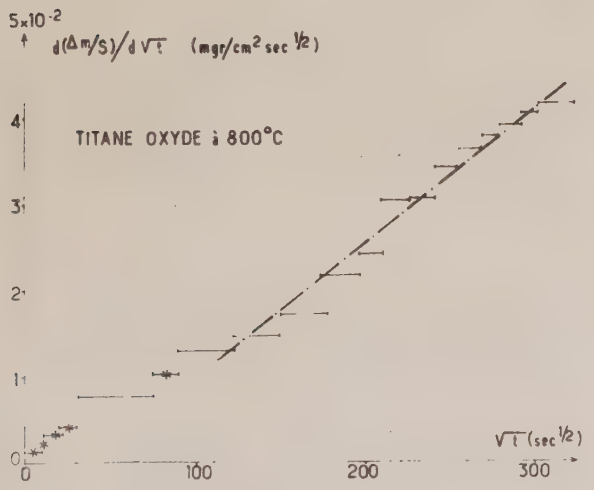


FIG. I - 11

Cinétique d'oxydation du titane pur obtenue à l'aide d'une thermobalance Setaram : variations de la dérivée du gain de masse par rapport à la racine carrée du temps en fonction de la racine carrée du temps.

Nous constatons, de ce fait, qu'il n'est pas possible de mettre en évidence le régime pseudo-parabolique et, par voie de conséquence, le régime pseudo-linéaire est aussi très perturbé.

Afin d'estimer le rôle d'une variation de pression partielle d'oxygène dans le mélange argon-oxygène, nous avons effectué un calcul très approximatif en considérant que pour le temps $t = 0$, tout le volume est rempli d'argon et qu'à partir de ce moment on introduit dans l'enceinte un volume d'oxygène correspondant à une bulle de 0,25 cm de diamètre par seconde. A la sortie, on récupère le même volume, mais composé d'un mélange argon-oxygène contenu dans l'enceinte.

La variation de pression partielle p d'oxygène correspondante dans l'enceinte de la thermobalance est donnée par la relation :

$$p = p_0\,(1 - \exp\,(-\frac{Q}{V}\,t)$$

où p_0 est la pression atmosphérique;

Q le volume d'une bulle d'oxygène par seconde $= 6{,}545 \times 10^{-2}\ \text{cm}^3\ \text{sec}^{-1}$;

V le volume de l'enceinte réactionnelle égal à $6 \cdot 10^3\ \text{cm}^3$;

t le temps.

La figure I-12 représente ecte variation. Nous constatons que, pour la durée de l'essai, la pression p reste très inférieure à la pression atmosphérique à atteindre. Ceci illustre que la pression partielle d'oxygène a une influence sensible sur la constante de vitesse, mais non sur la masse d'oxyde associée à chaque parabole élémentaire; il faut, par conséquent, opérer avec une pression stable et bien définie tout au long de l'essai pour étudier la cinétique.

C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé un second mode opératoire, comme nous l'avons précédemment indiqué (§ I-2.3.3) où nous avons fait le vide dans l'enceinte remplie d'argon avant d'introduire l'oxygène. Dans ces conditions, seules les quinze premières minutes de l'essai ne peuvent être étudiées en raison de l'instabilité de la pression. Au delà, l'expérience est réalisée sous pression atmosphérique (fig. I-13). L'expérience a été effectuée seulement dans la zone pseudo-parabolique.

On retrouve la valeur $k_{PP} = 2 \times 10^{-4}\ \text{mg}^2/\text{cm}^4\ \text{sec}$ en bon accord avec celle de la figure I-10.

I.3.2. - Discussion des résultats

Les essais d'oxydation réalisés entre 650 °C et 850 °C sous pression atmosphérique d'oxygène pur, à l'aide de la thermobalance Mc Bain, qui fournit des relevés discontinus de la prise de poids en fonction du temps en condition isotherme, montrent qu'on observe chronologiquement :

— une première période où la loi cinétique est de type parabolique;

— une seconde période où la loi cinétique est sensiblement linéaire.

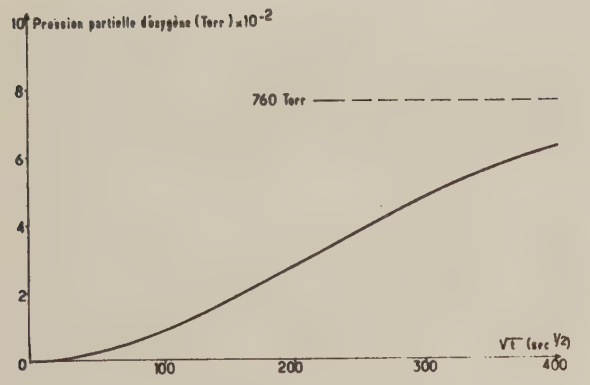


FIG. I - 12

Représentation de la formule $p = p_0 (1 - \exp(-\frac{Q}{V} t))$ donnant la variation approximative de la pression partielle d'oxygène dans la thermobalance pendant l'essai d'oxydation correspondant à la figure I - 11.

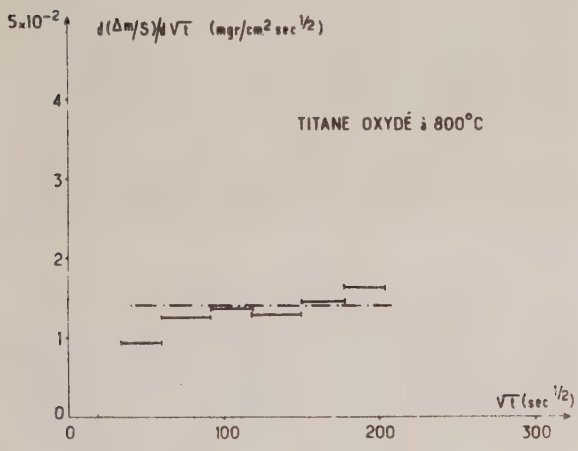


FIG. I - 13

Cinétique d'oxydation du titane pur obtenue à l'aide d'une thermobalance Setaram. Essai à pression d'oxygène constante.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés antérieurement par P. Kofstad et al.[13] et T. Hurlen[14].

Les essais complémentaires réalisés à l'aide de thermobalances à enregistrement continu ont, en première approximation, confirmé cette succession des deux cinétiques.

Mais, en raison de la plus grande sensibilité et du tracé continu des courbes d'augmentation de poids, nous avons pu montrer que ces deux régimes sont en fait constitués, à plus fine échelle, d'une succession parfaitement périodique de régimes paraboliques de courte durée; chaque changement correspond à une prise de poids sensiblement constante, ce qui suggère la formation répétée de couches d'oxyde sous forme de strates parallèles à la surface du métal.

Quelques auteurs ont d'ailleurs effectivement montré, par des observations en microscopie optique, que l'oxyde a une telle structure [13, 14, 17, 31]. J. Stringer[16], pour expliquer la cinétique linéaire, a proposé, en raison de la structure feuilletée de l'oxyde, que chaque couche élémentaire se forme suivant une loi parabolique jusqu'à une épaisseur critique d'oxyde à laquelle correspond une masse critique :

$W^2_c = k_1 t_c$;

t_c = temps critique correspondant à W_c;

k_1 = constante de la première période parabolique qui correspond à la constante k_{PP} que nous avons introduite.

Ainsi, selon J. Stringer, la pente de la cinétique linéaire est donnée par :

$$\frac{d_w}{d_t} = \frac{W_c}{t_c} = \frac{W_c}{k_1}$$

d'où, avec notre notation :

$$\frac{k_1}{W_c} = \frac{k_{PP}}{W_c} = k_{PL}$$

D'après nos valeurs calculées de k_{PP} et k_{PL}, nous en déduisons, dans l'hypothèse de Stringer, la valeur de W_c. A 800 °C, cette valeur est :

$$W_c = 2{,}45 \text{ mg/cm}^2$$

Nous constatons que cette valeur est très différente de la valeur critique que nous avons déduite directement de nos propres expériences :

$$\Delta\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = 0{,}43 \text{ mg/cm}^2$$

Ceci montre que l'hypothèse faite par Stringer[15] est incorrecte : à savoir que la constante introduite dans l'expression

$$W^2_c = k_1 t_c$$

n'est pas la constante correspondante à la première période pseudo-parabolique, ce qui est clairement montré dans la figure I-10. En effet, on constate que la constante de vitesse de chaque régime parabolique élémentaire de la zone linéaire est non seulement différente de la zone parabolique mais, de plus, qu'elle croît avec la durée d'oxydation.

Nos essais cinétiques apportent en outre un point nouveau important, à savoir : que cette décomposition du régime linéaire en régimes paraboliques élémentaires est également applicable au premier régime parabolique.

Pour pouvoir donner une interprétation plus complète du phénomène, il faut, d'une part, étudier la structure micrographique de l'oxyde aux différents stades, pour vérifier si l'épaisseur de chaque strate de la couche feuilletée d'oxyde est bien sensiblement constante et pour tenter de relier le nombre de régimes paraboliques élémentaires au nombre

de couches et, d'autre part, déterminer quantitativement l'importance de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à la couche d'oxyde.

En conclusion, cette étude révèle un nouveau phénomène dans la cinétique d'oxydation du titane, à haute température, cinétique qui est représentée par une série de petites paraboles qui, en moyenne, se développent jusqu'à une valeur critique de $(\Delta m/s)_c \simeq 0{,}43$ mg/cm² avec une loi

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = kt$$

où la valeur de k dépend de la température et du temps d'oxydation; la variation de k en fonction du temps pour une température donnée détermine fondamentalement deux zones :

— l'une où il y a une faible variation de k en fonction du temps : *zone pseudo-parabolique;*

— l'autre où k varie proportionnellement avec le temps : *zone pseudo-linéaire.*

CHAPITRE II

Morphologie et structure des oxydes formés au cours de l'oxydation du titane

II.1. — INTRODUCTION

Dans le but de rendre compte de la cinétique particulière d'oxydation du titane et d'en proposer un mécanisme, nous avons étudié la morphologie et la structure des couches d'oxydes. Quelques travaux antérieurs avaient été consacrés à l'étude de la structure micrographique soit par microscopie optique par J. Stringer [15] et J. Com-Nougue [21], soit par microscopie électronique sur réplique par P. Kofstad et al. [13] et par T. Hurlen [14]. Pour éviter les difficultés propres à ces techniques, nous avons utilisé essentiellement la microscopie électronique à balayage qui, en raison de sa grande profondeur de champ et de ses possibilités de grandissement élevé, est bien adaptée à ce type de problèmes.

II.2. — CONDITIONS D'OBSERVATION DES COUCHES D'OXYDES

Pour des essais d'oxydation d'assez courte durée, par exemple pour des durées inférieures à une heure, l'oxyde est *de couleur grise*. Au delà de cette durée, l'aspect extérieur ne semble plus évoluer avec le temps pour les durées et les températures considérées dans ce travail; l'oxyde est alors de *couleur blanc jaunâtre*. Il est très facile, sous l'effet d'un très faible effort mécanique, de décoller cette couche extérieure (O.B.) (fig. II-1). On constate alors qu'il subsiste sur le métal une autre couche de *couleur noire* (O.N.) qui est très adhérente au substrat métallique. Il est alors possible de dissoudre le métal par attaque dans une solution de brome dans l'acétate d'éthyle (annexe II).

Nous avons étudié systématiquement la structure de ces différentes parties de l'oxyde (fig. II-1), en portant notre intérêt à la fois sur des coupes normales à la surface et sur la partie externe de ces couches. Les sections considérées ont été obtenues soit par polissage mécanique fin, soit par rupture transversale de la couche. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Cameca MEB 07.

* Voir *Métaux, Corrosion, Industrie,* n° 638, octobre 1978.

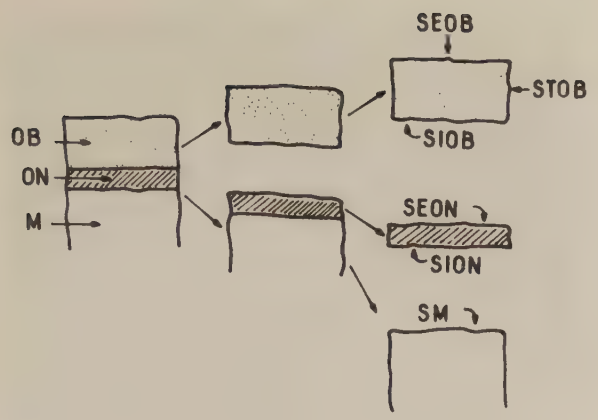


FIG. II - 1

Schéma des différentes surfaces étudiées.

S.E.O.B. Surface externe de l'oxyde blanc (couleur blanc jaunâtre).

S.T.O.B. Surface transversale de l'oxyde blanc (couleur blanche).

S.I.O.B. Surface interne de l'oxyde blanc (couleur blanche).

S.E.O.N. Surface externe de l'oxyde noir (couleur noire).

S.I.O.N. Surface interne de l'oxyde noir (couleur noire).

S.M. Surface du métal (aspect métallique).

II.3. — ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES SURFACES DES DIFFÉRENTES PARTIES DE L'OXYDE

II.3.1. - Morphologie de la surface extérieure de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)

La microstructure de la surface extérieure de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) a été observée sur trois types d'échantillons obtenus par oxydation respectivement du titane brut de laminage, du titane recuit 2 heures sous vide secondaire à 850 °C et sur des monocristaux de titane*. Tous les échantillons étaient rigoureusement polis avant l'oxydation selon la méthode décrite dans le chapitre I.

La figure II-2 montre le relief caractéristique observé sur un échantillon de titane brut de laminage, oxydé 20 heures à 850 °C. Ce relief est constitué de figures géométriques présentant des facettes et des striations. Il présente toutefois un aspect assez désordonné sans direction privilégiée de croissance. Par contre, sur un échantillon recuit 2 heures à 850 °C et oxydé 60 heures à 800 °C, on observe des zones présentant une direction de croissance privilégiée (fig. II-3). Le relief est encore mieux précisé en l'observant sur une stéréographie (fig. II-4).

Sur un échantillon monocristallin oxydé pendant 65 heures à 836 °C, toutes ces figures ont le même aspect et présentent la même direction de croissance privilégiée (fig. II-5).

Il est évident que la morphologie et la disposition des figures géométriques dépend fortement de l'état structural du métal avant l'oxydation. La comparaison des figures II-3 et II-5 suggère que chaque zone présentant le même aspect peut être reliée à un grain du métal sous-jacent; le diamètre moyen de ces zones est d'ailleurs en accord avec le diamètre moyen du grain du métal. Le diamètre moyen de chaque figure prismatique est de 3 microns environ.

II.3.2. - Morphologie de la surface intérieure de l'oxyde blanc (S.I.O.B.)

La figure II-6 représente cette surface. On observe un réseau délimitant des régions ayant un diamètre moyen (fig. II-6 *a* et *b*) du même ordre de grandeur que celui correspondant à la surface extérieure (fig. II-3 *b*). De plus, il subsiste à la surface des fragments d'une couche mince d'oxyde décollée du reste (fig. II-3 *b* et *c*). La surface est constituée de très petits grains de diamètre moyen égal à 0,3 µm environ (fig. II-3 *d*).

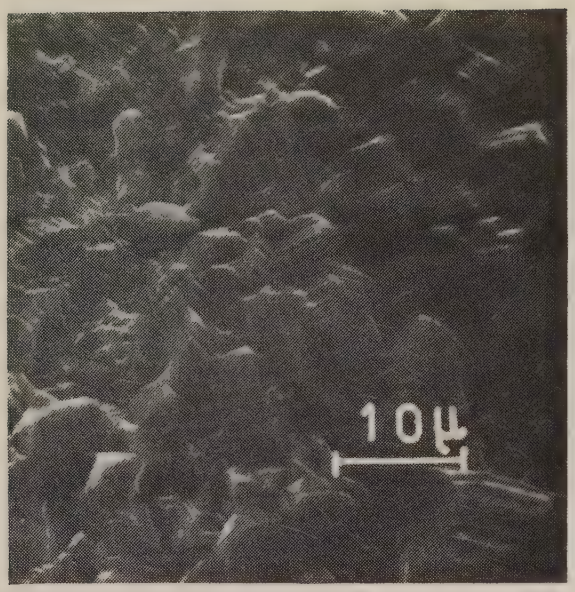
II.3.3. - Morphologie de la surface extérieure de l'oxyde noir (S.E.O.N.)

Cette surface (S.E.O.N.) présente un aspect similaire à celui de la surface intérieure de l'oxyde blanc (S.I.O.B.). On retrouve des zones de 50 µm de diamètre et des petits grains de 0,3 µm de diamètre (fig. II-7). Les surfaces S.E.O.N. et S.I.O.B. ne sont pas différenciables par microscopie électronique à balayage; cependant, à l'œil nu, cette différenciation entre les deux oxydes est possibles du fait que l'un est blanc et l'autre noir.

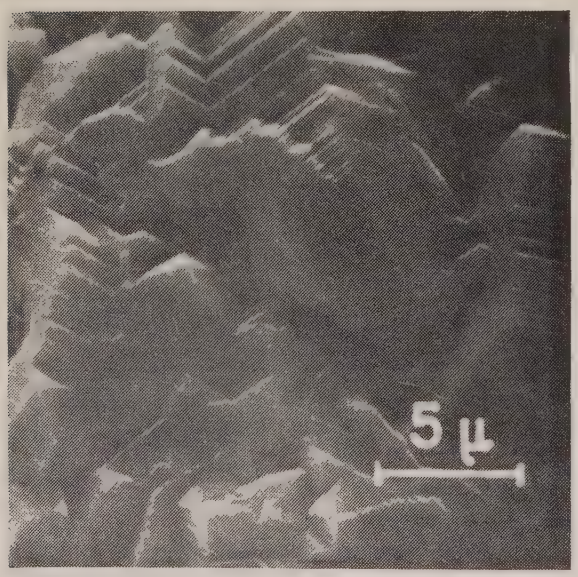
II.3.4. - Morphologie de la surface intérieure de l'oxyde noir (S.I.O.N.)

Pour observer cette surface, il faut procéder à une attaque chimique du métal (voir annexe II) (fig. II-1). Sur cette surface apparaît un réseau extrêmement net qui constitue une très bonne réplique de la structure micrographique du métal (fig. II-8). En observant même à fort grandissement, il n'est pas possible de déceler la propre structure de cette partie de l'oxyde (fig. II-8 *b* et *d*). On remarque, en outre, la présence de fissures qui sont localisées dans

* Ces échantillons monocristallins nous ont été aimablement fournis par M. J.-P. Langeron, du C.E.C.M. du C.N.R.S. de Vitry-sur-Seine.



a)



b)

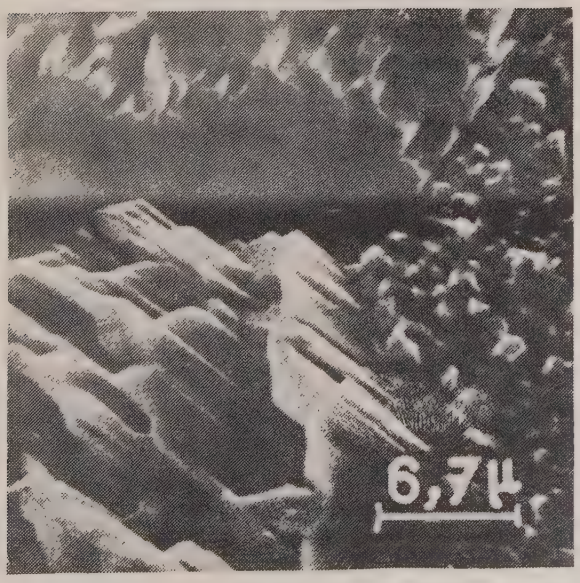
c)

FIG. II - 2

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) d'un échantillon de titane brut de laminage oxydé pendant 20 h à 850 °C.
Chaque micrographie représente la même plage à différents grossissements.

a)

b)



c)

FIG. II - 3

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) d'un échantillon recuit sous vide pendant 2 h à 850 °C et oxydé pendant 60 h à 800 °C. Chaque micrographie représente la même plage à différents grossissements.

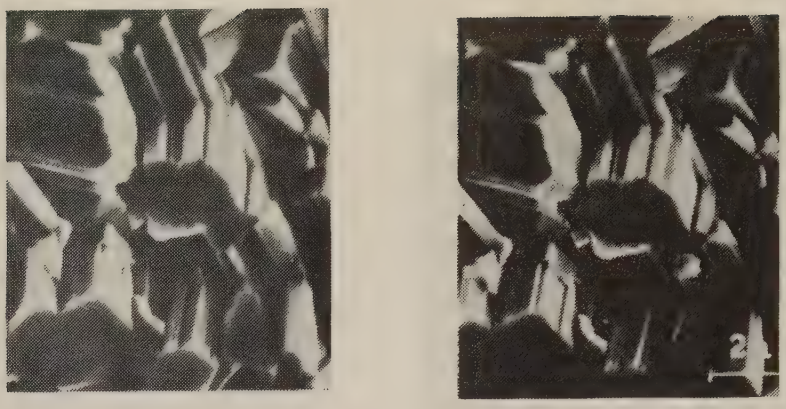
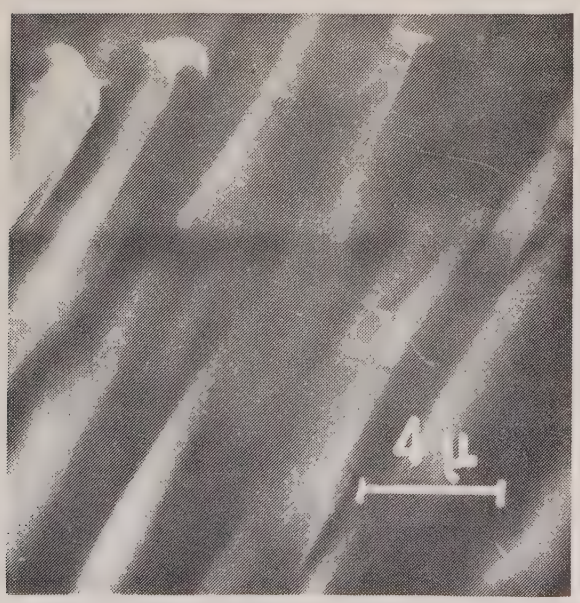


FIG. II - 4

Stéréogramme de la surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) observée sur un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C et oxydé pendant 80 h à 836 °C.

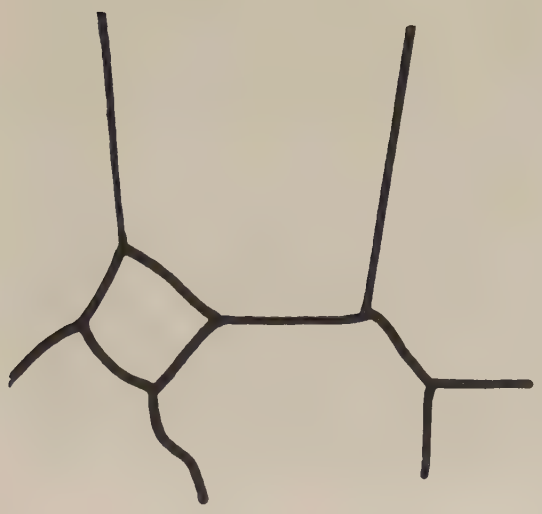
a)



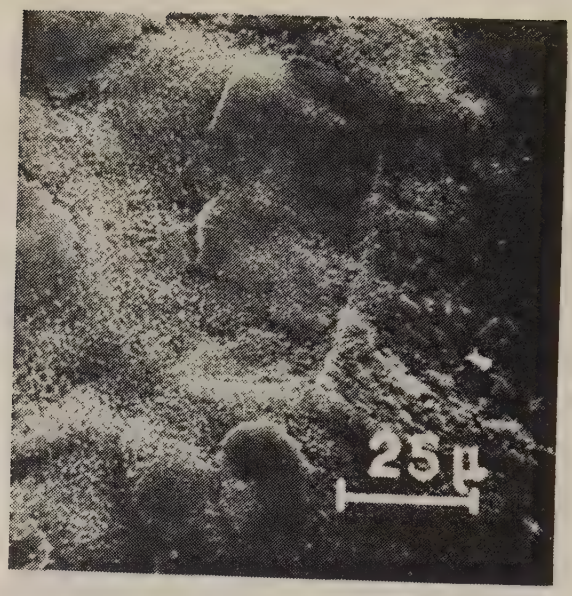
b)

FIG. II - 5

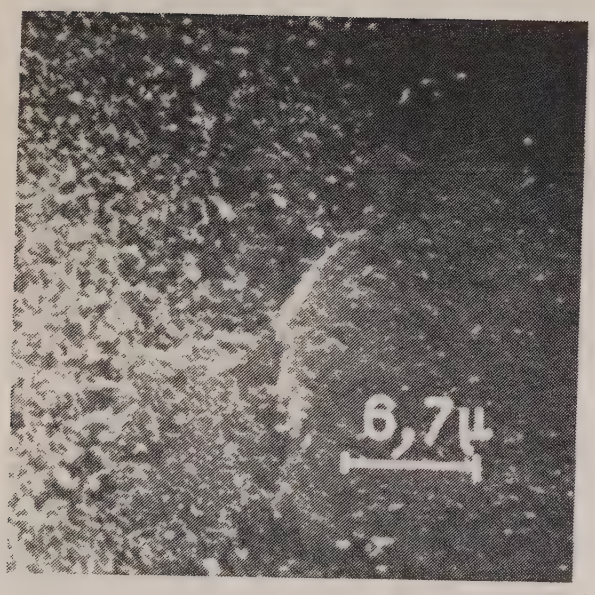
Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) d'un échantillon monocristallin de titane oxydé pendant 65 h à 836 °C.



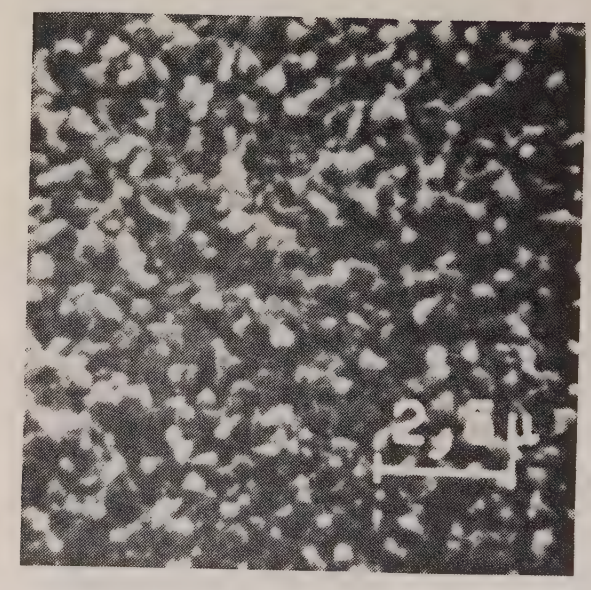
a)



b)



c)



d)

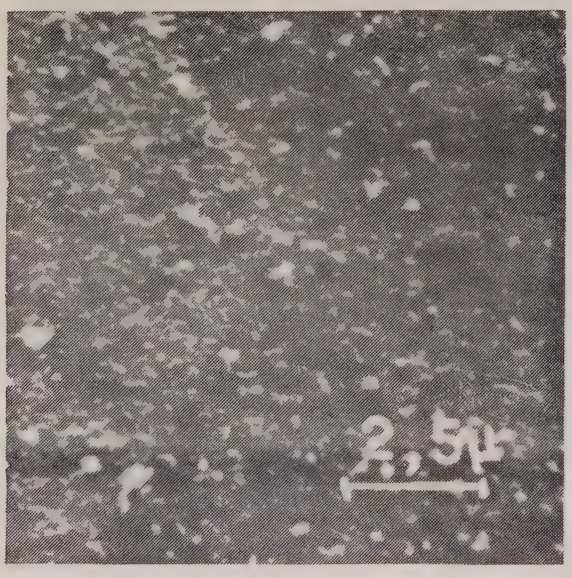
FIG. II - 6

Surface interne de l'oxyde blanc (S.I.O.B.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
et oxydé pendant 20 h à 850 °C.

a) Représente la limite des différentes zones de *b*.
c) et *d*) sont obtenues par grossissement de *b*.

certains grains et dont l'orientation dépend du grain; de plus, certaines fissures suivent les « joints de grains ». D'ailleurs, il semble que ce réseau de « joints » présente un léger renflement traduisant peut-être une réactivité différente à ce niveau.

a)



b)

FIG. II - 7

Surface externe de l'oxyde noir (S.E.O.N.) d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C et oxydé pendant 20 h à 850 °C.

a) Zones de 50 µm de diamètre environ;

b) Grains d'oxyde de 0,3 µm de diamètre environ.

II.3.5. - Morphologie de la surface du métal

Nous avons indiqué précédemment que l'oxyde noir est très adhérent au métal. Toutefois, il est possible de séparer l'oxyde noir du métal par un traitement de recuit sous vide après l'oxydation. On retrouve (fig. II-9) le réseau de joints de grains observé précédemment.

De plus, les joints sont soulignés par un sillon qui pourrait correspondre, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, à une oxydation préférentielle au niveau des joints du métal. En outre, on observe des figures géométriques qui sont peut-être dues au recuit sous vide, car elles n'apparaissent pas sur la surface S.I.O.N. prélevée sur un échantillon non recuit sous vide après l'oxydation.

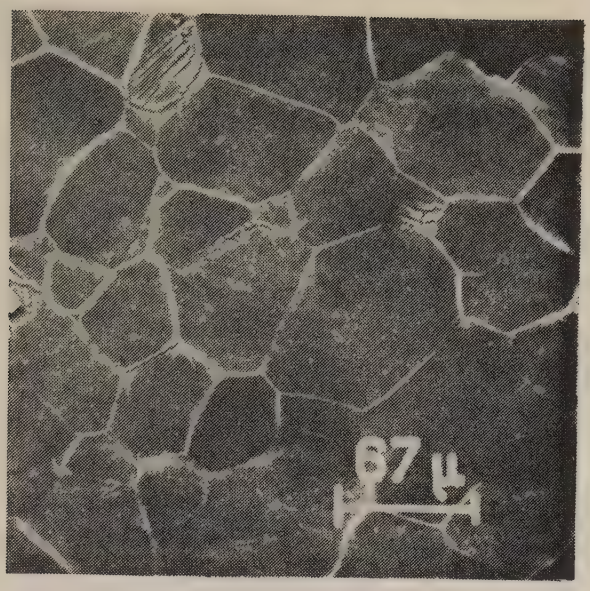
II.3.6. - Influence du temps d'oxydation

Cette série d'observations de la surface extérieure de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) a été faite sur du titane poly- et monocristallin recuit 2 heures à 850 °C sous vide, poli et oxydé à 850 °C pendant différentes durées.

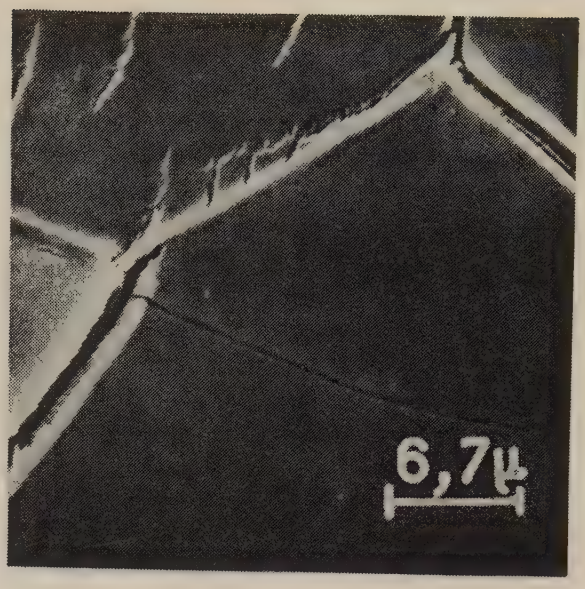
a) *Echantillon polycristallin*

La figure II-10 présente, à divers grossissements, l'aspect superficiel d'un échantillon oxydé pendant 6 minutes. En raison du temps très court, il est probable que l'échantillon n'a pas atteint la température d'équilibre de 850 °C. Cependant, il est nécessaire d'étudier ce stade par lequel passent également tous les échantillons, même s'ils sont oxydés pendant une longue durée dans les mêmes conditions. La figure II-10 *d* montre l'aspect observé en microscopie optique et révèle le caractère épitaxique de la croissance de l'oxyde pour ce même temps de 6 minutes. On constate donc que les grains du métal sont bien révélés (fig. II-10 *a*); l'oxyde présente une rugosité qui est indépendante de l'orientation des grains. A plus fort grossissement apparaissent plus nettement des bourrelets discontinus d'oxyde de forme plus ou moins lenticulaire (fig. II-10 *b* et *c*).

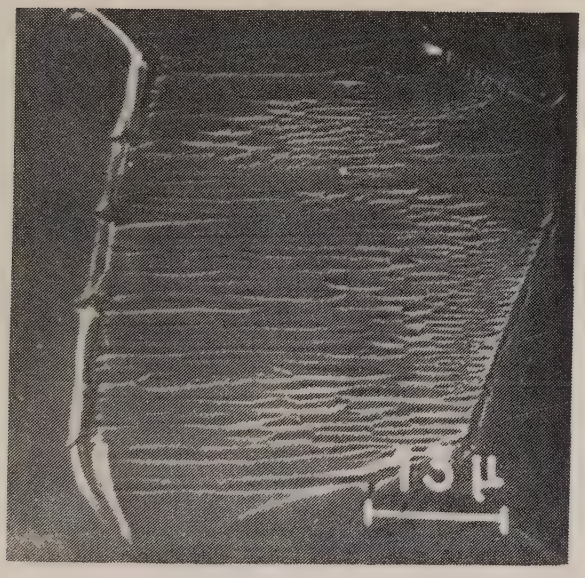
Pour une oxydation de 15 minutes (fig. II-11), l'aspect de la surface s'est légèrement modifié. On note toujours la présence de bourrelets, mais qui ont tendance à créer un réseau sensiblement continu. Il faut remarquer qu'à ce stade les bourrelets se confondent souvent avec les joints de grains. En outre, de petits cristaux à facettes apparaissent en



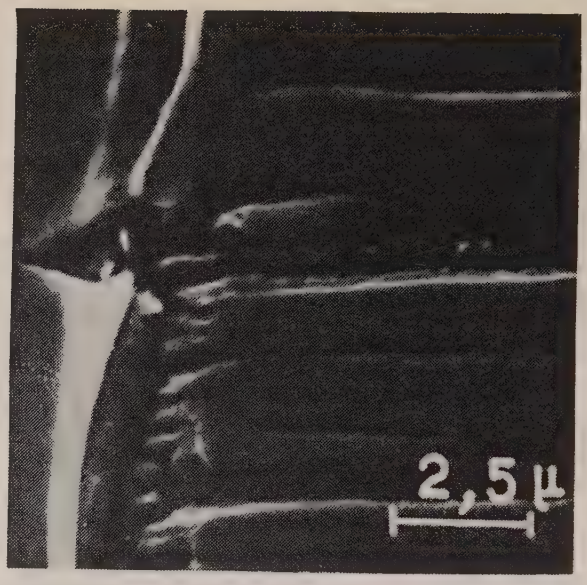
a)



b)



c)



d)

e)

FIG. II - 8

Surface interne de l'oxyde noir (S.I.O.N.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
et oxydé pendant 20 h à 850 °C.

a) et *b)*
c) et *d)* représentent la même plage;
e) autre plage du même échantillon.

a)

b)

FIG. II - 9

Surface métallique révélée par décollement de l'oxyde noir d'un échantillon de titane oxydé pendant 32 h à 834 °C puis recuit sous vide pendant 63 h à 850 °C.

surface (fig. II-11 *b* et *c*), leur taille étant inférieure à 1 µm.

Pour des durées d'oxydation encore plus grandes, de 30 et 60 minutes (fig. II-12 et 13), toute la surface est couverte de petits cristaux à contours géométriques bien définis et dont le diamètre moyen est respectivement de 1,5 et 3 µm.

Pour les durées supérieures à 60 minutes, on n'observe plus d'évolution sensible de l'aspect superficiel (fig. II-14 et 15) ; les cristaux conservent un diamètre de 3 µm environ. La figure II-14 illustre, de plus, l'influence de l'orientation des grains du métal sur les directions de croissance des cristaux.

b) *Echantillons monocristallins*

Trois essais ont été réalisés à la température de 850 °C pour des durées d'oxydation de 6 minutes, 15 minutes et 65 heures. L'aspect révélé par la figure II-16 correspond à un essai de 6 minutes; il est sensiblement le même que celui observé sur les échantillons polycristallins. Cependant, on constate que le contour des bourrelets est nettement souligné par des petits cristaux.

Pour une durée de 15 minutes, on constate que les bourrelets ont tendance à disparaître (fig. II-17) et on distingue déjà une direction de croissance privilégiée.

Pour une durée encore plus importante, 65 heures à 850 °C, une structure est alors bien organisée (fig. II-5).

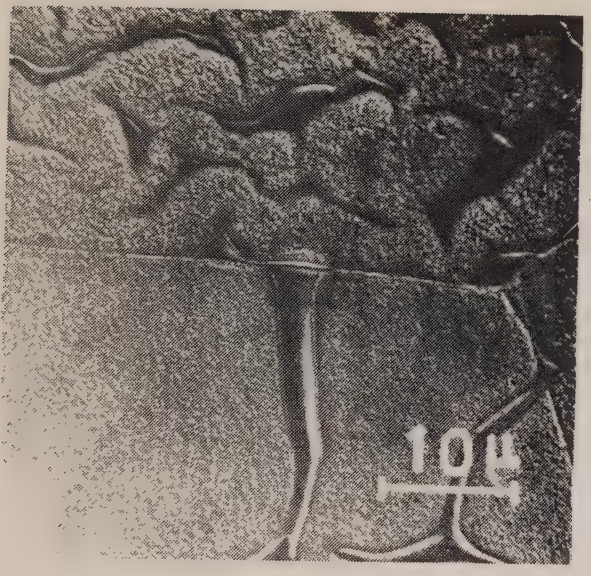
En ce qui concerne les bourrelets observés pour les courtes durées d'oxydation, à la fois sur les échantillons monocristallins et polycristallins, il semble bien qu'il s'agisse en fait de décollements localisés de l'oxyde, comme le montre la figure II-18, où l'oxyde a été brisé à ce niveau. Lorsque l'oxydation se poursuit, des excroissances à facettes se développent, les lèvres en surépaisseur de ces excroissances ayant tendance à recouvrir progressivement les renflements précédents (fig. II-19) ; ces derniers sont alors estompés puis disparaissent totalement pour les durées plus importantes (fig. II-17). Notons que les observations relatives à ces bourrelets d'oxyde peuvent être rapprochées de celles faites par D. Douglas et al.[26] sur des couches minces d'oxyde de titane formées à 600 °C et observées en microscopie électronique.

2.3.7. - Influence de la température

Trois températures ont été choisies pour montrer la forte influence de ce facteur (fig. II-20) sur le développement des figures de croissance à la surface extérieure de l'oxyde blanc (S.E.O.B.). A 834 °C (fig. II-20 *a*), les figures sont nettement plus développées qu'à 772 °C (fig. II-20 *b*). A 500 °C, par contre, on n'observe plus de figures de croissance; de plus, si on laisse volontairement à la surface du métal des rayures dues au polissage mécanique, après l'essai d'oxydation on retrouve ces mêmes rayures dans l'oxyde qui s'est développé (fig. II-20 *c*). En outre, toujours à

Fig. II - 10

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) du titane recuit pendant 2 h à 850 °C puis oxydé 6 mn à 850 °C. Micrographie électronique à balayage à divers grossissements.



b)

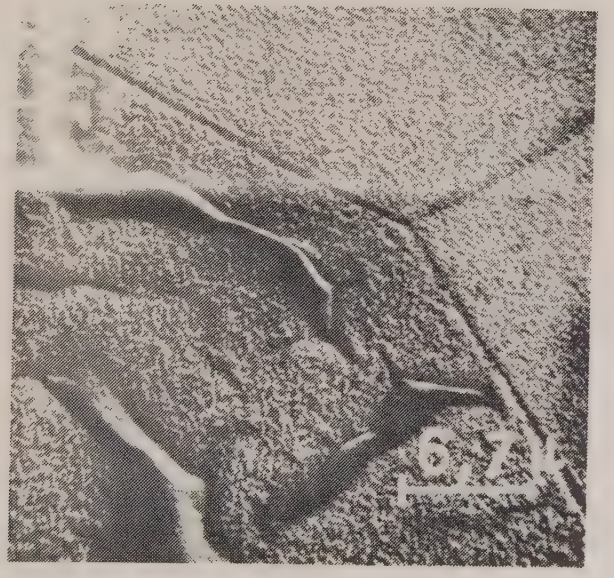
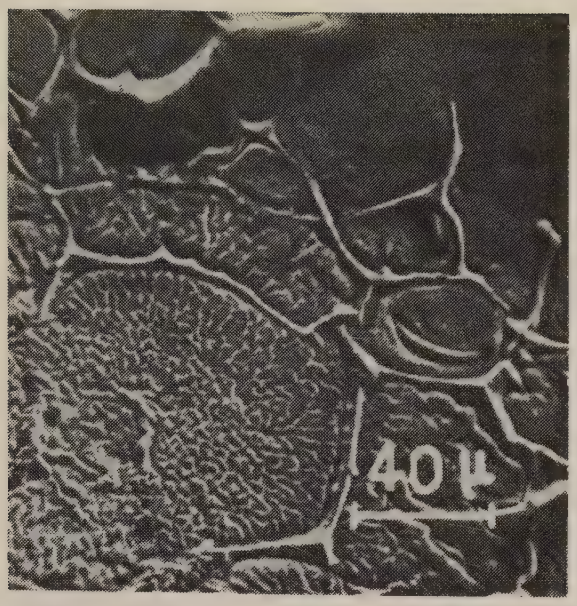


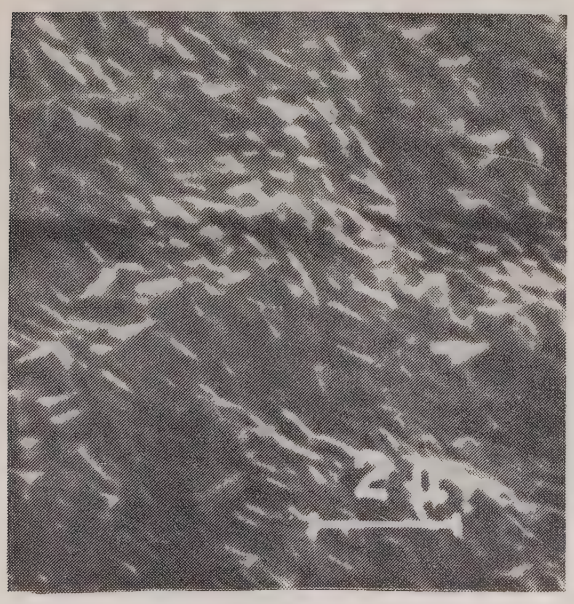
Fig. II - 10 *d*

Microscopie optique du même échantillon.



a)

b)



c)

FIG. II - 11

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) du titane recuit 2 h à 850 °C puis oxydé 15 mn à 850 °C.
Les micrographies *a*, *b* et *c* représentent la même plage à différents grossissements.

FIG. II - 12

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
puis oxydé pendant 30 mn à 850 °C.

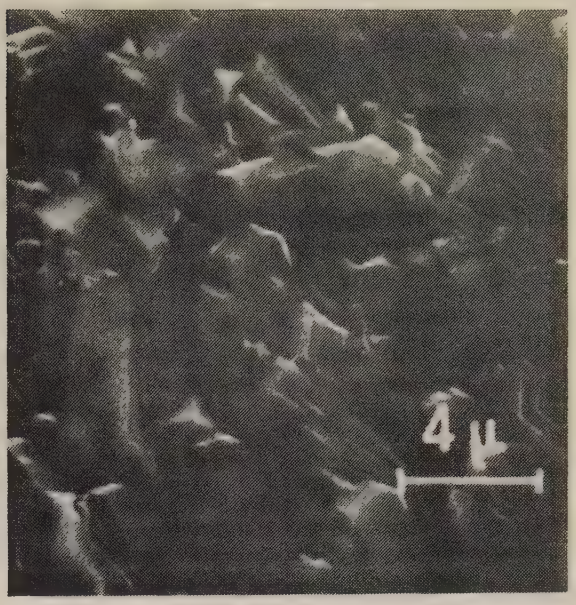
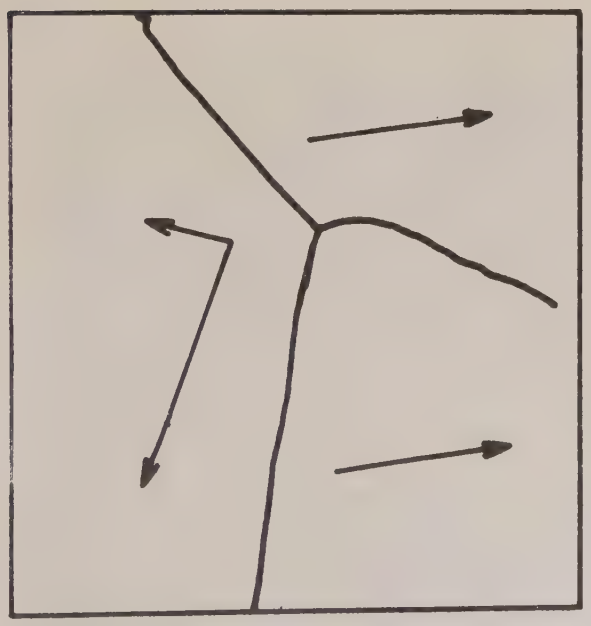


FIG. II - 13

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
puis oxydé pendant 60 mn à 850 °C.



a)

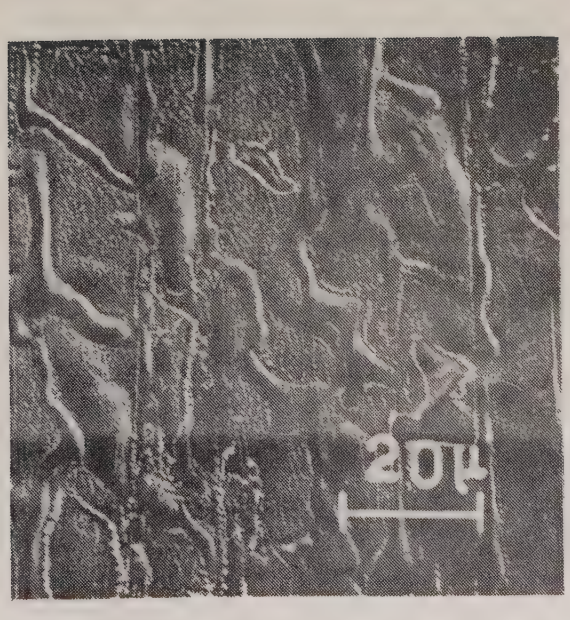
b)

FIG. II - 14

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
et oxydé pendant 15 h à 850 °C.
a) Schéma de la micrographie *b* montrant
les différentes directions de croissance.

FIG. II - 15

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C
et oxydé pendant 60 h à 850 °C.

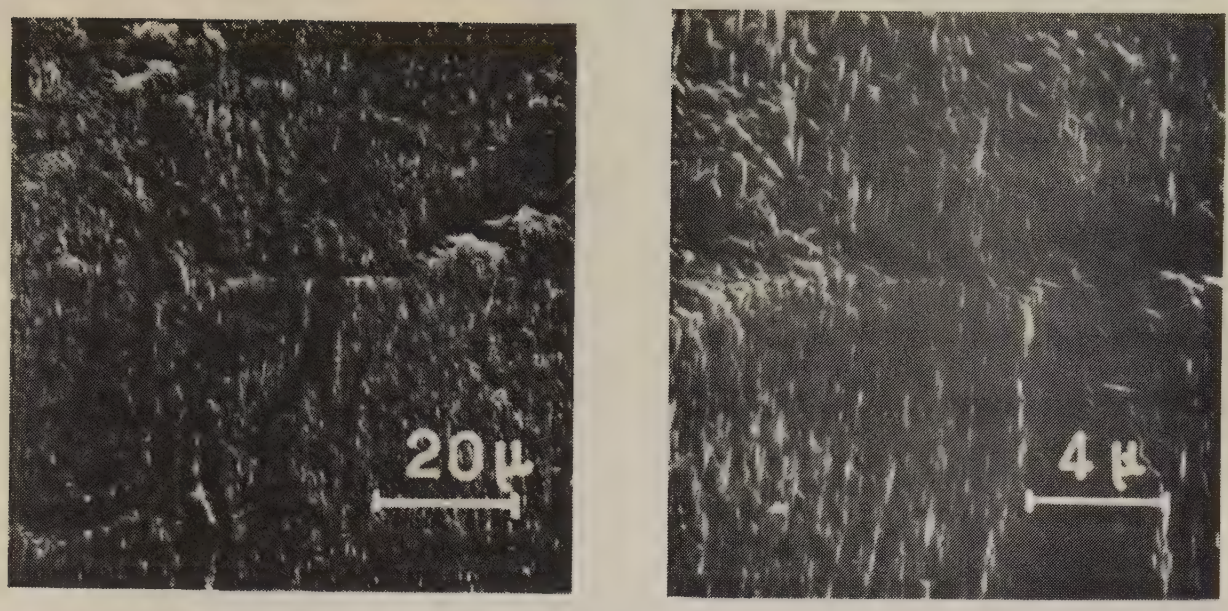


a)

b)

FIG. II - 16

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
formé sur un échantillon monocristallin de titane
oxydé pendant 6 mn à 850 °C.



a) *b)*

FIG. II - 17

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) formé sur un échantillon monocristallin de titane par oxydation pendant 15 mn à 850 °C.

500 °C, on observe la formation de pustules dont la croissance est vraisemblablement favorisée par l'existence d'impuretés.

II.3.8. - Influence d'un traitement ultérieur d'oxydation ou d'un recuit sous vide

La surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.), la surface externe de l'oxyde noir (S.E.O.N.) adhérant au métal et la surface interne de l'oxyde blanc (S.I.O.B.) ont été soumises à un traitement ultérieur d'oxydation ou à un recuit sous vide.

Aucun changement n'a été observé sur S.E.O.B. et S.I.O.B. à la suite de ces deux traitements.

Par contre, sur S.E.O.N. des figures de croissance sont apparues (fig. II-21). Ceci montre le rôle important joué par une source de titane dans ce processus de croissance. Un traitement d'oxydation ou de recuit d'une couche d'oxyde, séparée du métal et polie, n'entraîne pas de figures géométriques en surface, ce qui laisse penser qu'il s'agit de figures de croissance.

La couche d'oxyde blanc a été séparée de l'échantillon, puis sa surface, S.E.O.B., a été soigneusement polie afin d'éliminer toutes les figures de croissance. Après un traitement d'oxydation à 834 °C pendant 64 heures, aucune modification de la surface n'a été observée.

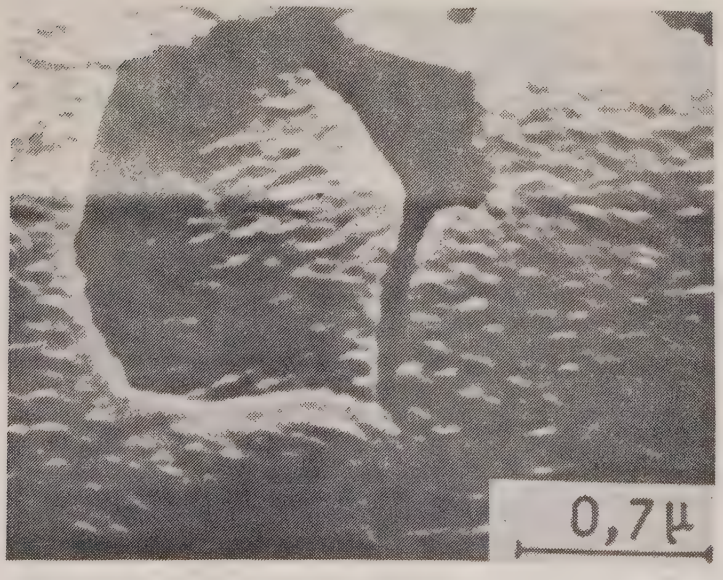
Pour confirmer ces observations, nous avons effectué une coupe biaise sur un échantillon oxydé (fig. II-22). Cet échantillon a été ensuite oxydé, puis nous avons procédé à différentes observations le long de cette coupe biaise, sur les sites repérés par des numéros sur la figure II-22.

On constate que la surface de l'oxyde blanc abrasée n'a pas évolué à la suite de l'un ou l'autre des traitements ultérieurs (fig. II-23 *a*).

L'oxyde noir a changé de couleur, il est devenu blanc, et on observe alors des figures de croissance (fig. II-23 *c*). Sur la figure II-23 *b*, correspondant au site 2, on observe la juxtaposition des deux zones précédentes. Sur la zone 4, qui correspond à l'ex-partie métallique mise à nu par polissage, le faciès est typiquement celui d'un échantillon métallique oxydé : l'oxyde est blanc et présente des figures de croissance (fig. II-23 *d*). Il est important de remarquer que sur les zones où l'oxyde noir a été décollé par polissage, on n'observe pas de figures de croissance (fig. II-24).

a)

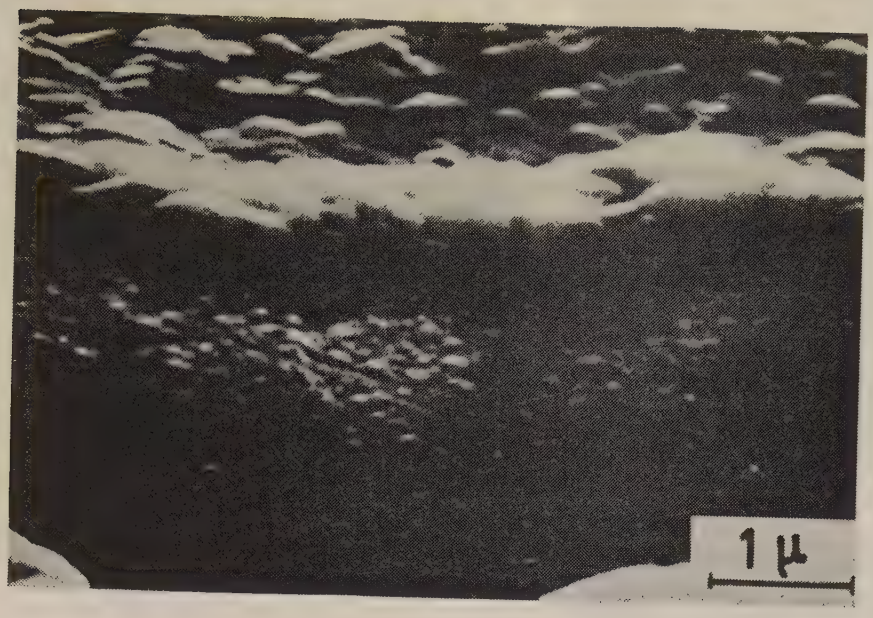
b)



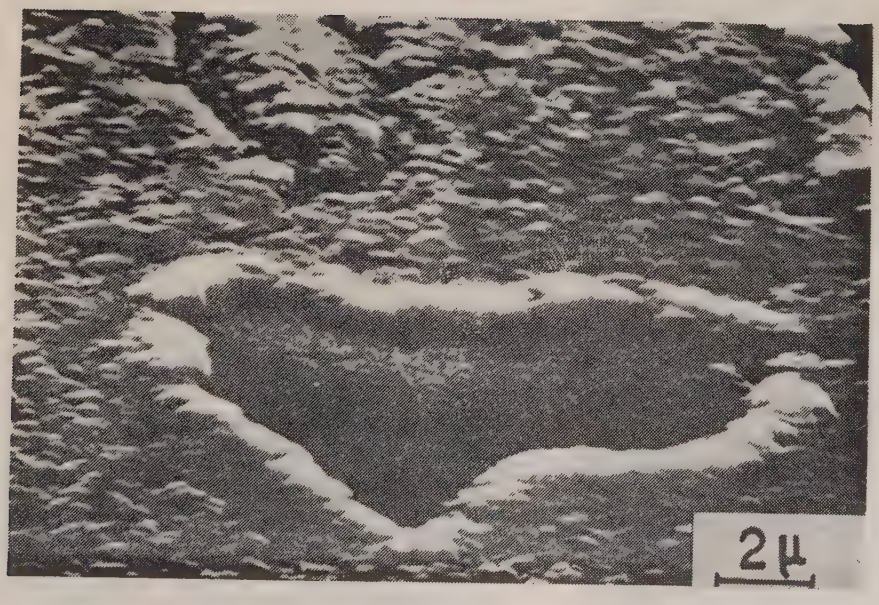
c)

FIG. II - 18

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) formé sur un échantillon monocristallin de titane par oxydation pendant 6 mn à 850 °C. Les trois micrographies représentent la même plage à des grossissements croissants.



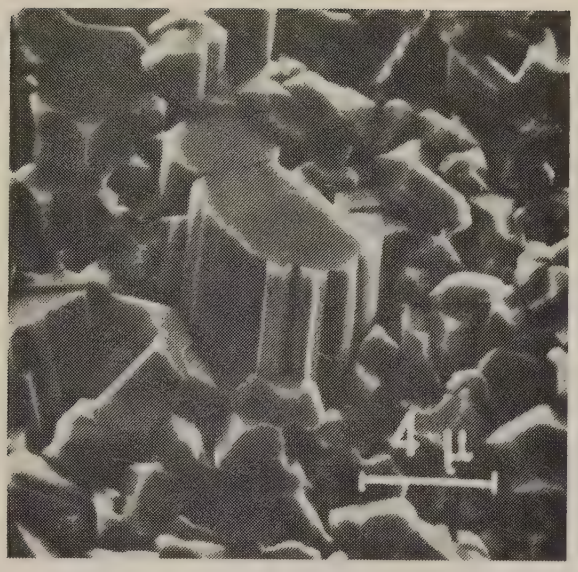
a)



b)

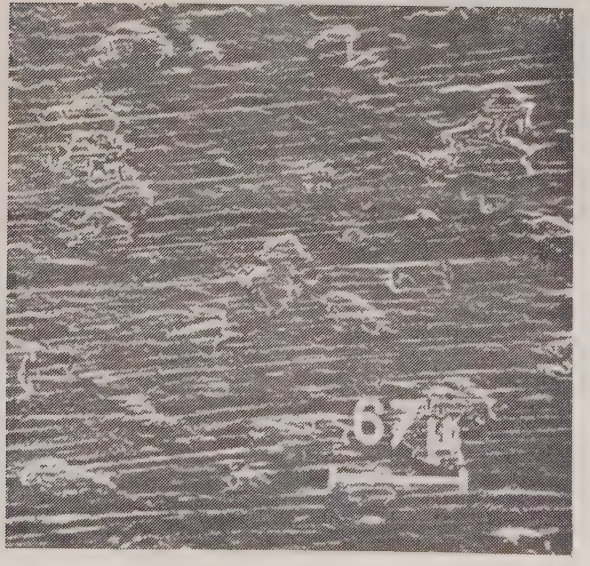
FIG. II - 19

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.)
formé sur un échantillon monocristallin de titane
par oxydation pendant 6 mn à 850 °C.
La micrographie *b* représente une partie des bourrelets
de la micrographie *a*.



a)

b)



c)

FIG. II - 20

Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) d'échantillons oxydés :
a) pendant 80 h à 834 °C;
b) pendant 32 h à 772 °C;
c) pendant 20 h à 500 °C.

FIG. II - 21

Surface externe de l'oxyde noir (S.E.O.N.)
réoxydé pendant 20 h à 850 °C
après décollement de l'oxyde blanc,
obtenu lors d'une première oxydation pendant 32 h
à 800 °C.

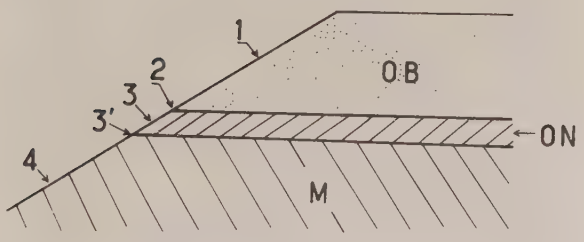


FIG. II - 22

Schéma d'une coupe biaise
effectuée sur un échantillon oxydé.
Cet échantillon a été ensuite réoxydé,
puis observé aux différents endroits notés : 1, 2, 3, 3'
et 4 correspondant aux figures II-23 et II-24.

II.3.9. - Influence des impuretés sur la croissance de l'oxyde au début de l'oxydation

Sur les échantillons polycristallins recuits et oxydés 6 minutes à 836 °C, on observe, parfois, à la surface des pustules comportant au centre un petit cratère (fig. II-25 *a* et *b*). Ces pustules plus ou moins fissurées correspondent à un décollement localisé de l'oxyde (fig. II-25 *c*).

L'analyse par spectrographie, qui équipe le microscope électronique à balayage, révèle la présence de silicium au centre de ces cratères (fig. II-25 *d*). Il est vraisemblable que ceci provient de la contamination par le carbure de silicium SiC au cours même de la préparation de l'état de surface. Il est donc nécessaire, dans tous ces essais, de polir la surface avec énormément de soin pour éliminer au mieux les impuretés.

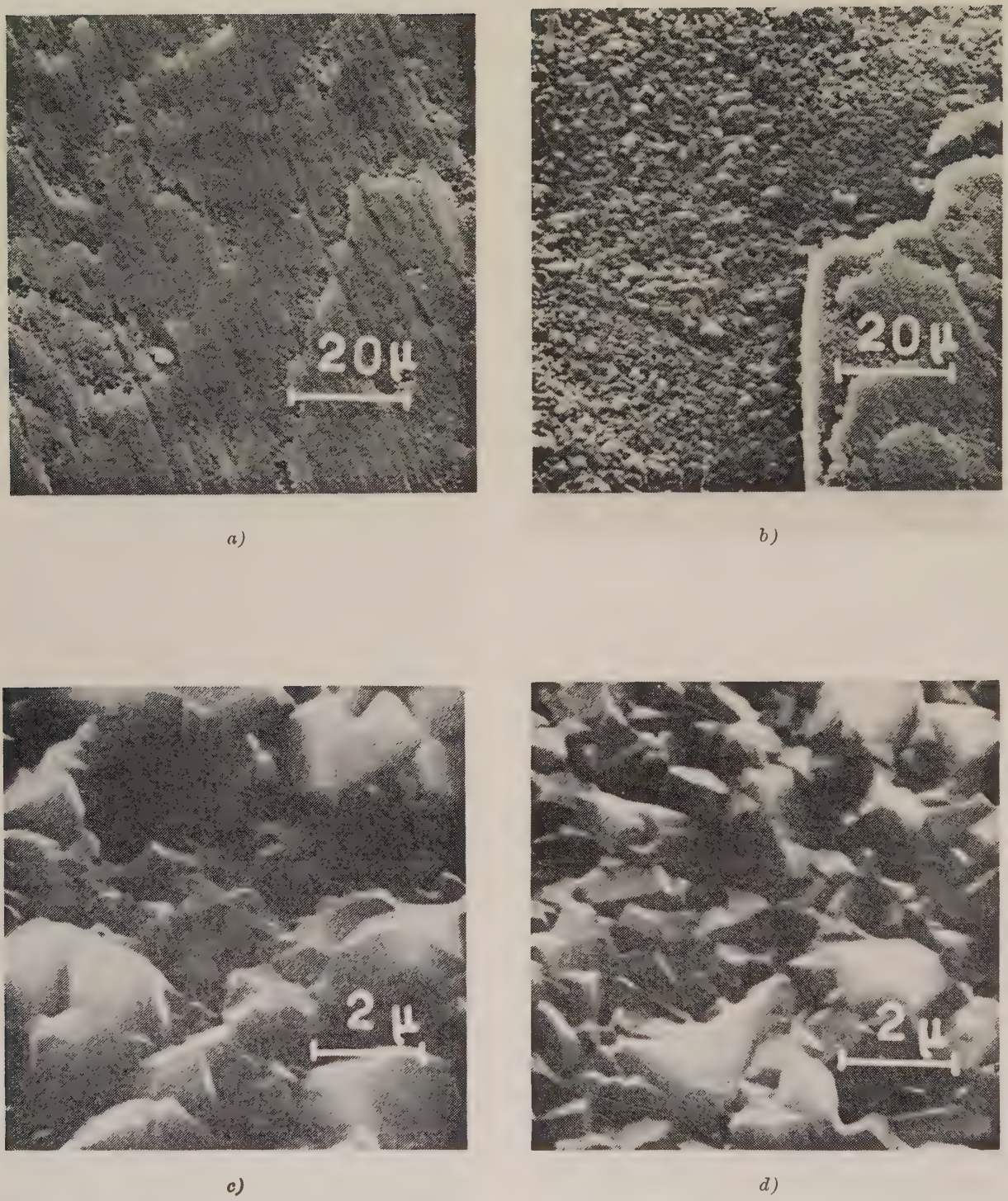
II.4. — STRUCTURE DE LA COUCHE D'OXYDE OBSERVÉE SUR UNE SECTION NORMALE A LA SURFACE DU FILM D'OXYDE

Comme nous l'avons déjà indiqué, il est facile de séparer l'oxyde blanc de l'échantillon. A son tour, cette couche d'oxyde peut être rompue transversalement afin d'observer sa structure sur une section (S.T.O.B.).

Tous les essais que nous allons décrire ont été réalisés essentiellement sur des échantillons polycristallins recuits 2 heures à 850 °C avant toute oxydation. La figure II-26 montre l'aspect général de la couche. On retrouve, bien entendu, les figures de croissance sur la surface externe; de plus, on note sur la section la présence de porosités. Cette couche d'oxyde est en fait constituée d'une série de strates parallèles (fig. II-27) d'épaisseur sensiblement constante et égale à 3,4 μm environ. La surface externe de chaque couche élémentaire comporte, elle aussi, des figures de croissance (fig. II-28). Ceci indique donc que la stratification s'est déroulée au cours de l'oxydation et que nous sommes en présence d'un mécanisme de croissance répété pour chaque couche. Il faut cependant noter que les figures de croissance observées à la surface externe de l'oxyde sont en général beaucoup plus importantes que celles observées entre chaque strate (fig. II-29).

Ceci pourrait suggérer un frittage des différentes couches élémentaires entre elles au cours de l'essai. Cette structure en strates s'observe également dans le cas des échantillons monocristallins (fig. II-30) ; les cristaux externes présentent alors une direction de croissance privilégiée.

En jouant sur l'effet de contraste, nous avons pu révéler les grains composant la couche d'oxyde (fig. II-31 *a*) ; le diamètre de ceux-ci est de 0,3 μm environ. On note éga-



a) *b)*

c) *d)*

FIG. II - 23

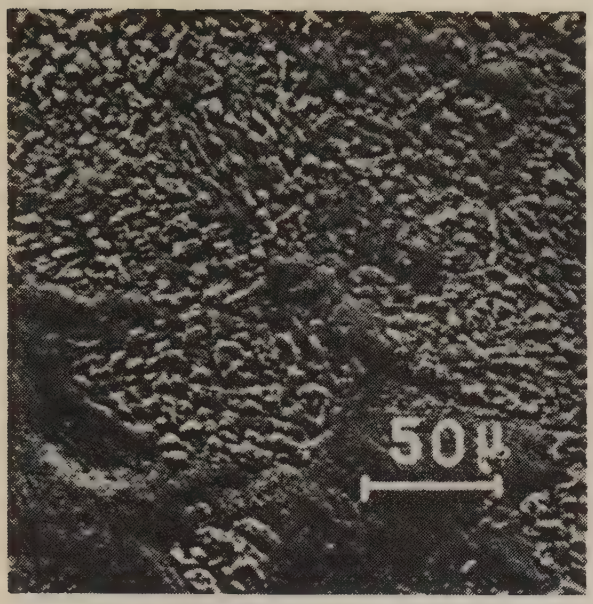
Micrographie correspondant à la figure II-22.

a) Coupe de l'ancien oxyde blanc : la surface est restée inchangée.

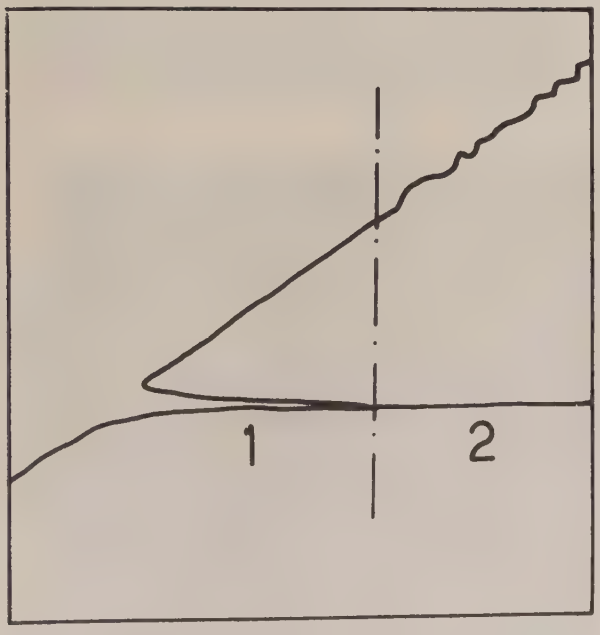
b) Interface OB/ON. La partie gauche de la micrographie montre l'aspect de l'ancien oxyde noir oxydé comportant des figures de croissance; la partie droite, correspondant à l'ancien oxyde blanc, est semblable à *a*.

c) Coupe de l'ancien oxyde noir : la surface comporte des figures de croissance.

d) Partie où le métal a été mis à nu : les figures de croissance apparaissent.



a)



b)

FIG. II - 24

a) Micrographie correspondant à l'interface 3' de la figure II-22 :
certaines parties comportent des figures de croissance, d'autre pas.

b) Détail de la figure II-22 aux alentours de la zone 3' :

1) Ancien oxyde noir décollé du métal :
zones ne comportant pas de figures de croissance sur la micrographie II-24 *a*;

2) Ancien oxyde noir adhérant au métal :
zones comportant des figures de croissance sur la micrographie II-24 *a*.

lement la présence de porosités alignées parallèlement à la surface (fig. II-31 *b*) qui peuvent être souvent confondues avec les fissures entre strates.

II.5. — IDENTIFICATION DE LA NATURE DES OXYDES

Les différentes parties de la couche d'oxydes ont été examinées par diffractions X et électronique soit en réflexion, soit en transmission.

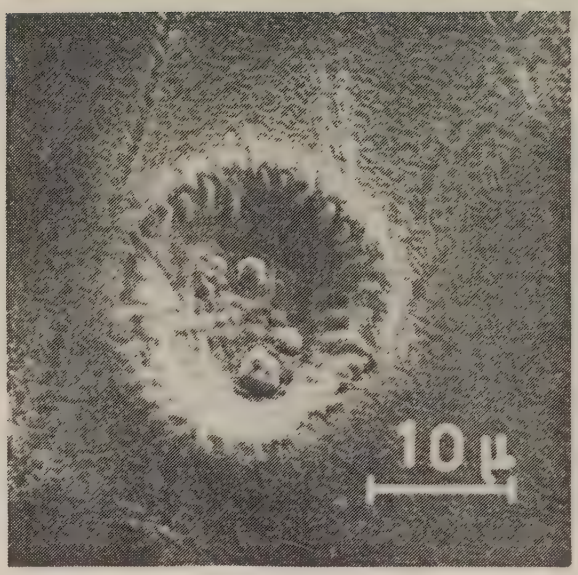
La couche d'oxyde blanc est entièrement constituée de TiO_2, type rutile.

La sous-couche noire est composée de TiO_2 rutile et des sous-oxydes TiO et Ti_2O_3. Notons que quelques raies de diffraction ont été attribuées à l'anatase. Les essais de diffraction électronique en réflexion ont montré que la partie externe de la couche noire est entièrement constituée de la phase rutile. Nous pensons que le rutile doit vraisemblablement avoir une composition sous-stoechiométrique en oxygène. En effet, l'oxyde est de couleur noire, ceci est généralement associé au caractère sous-stoechiométrique en oxygène, comme cela a été montré par des expériences de diffusion sous champ électrique dans TiO_2 rutile [33]. Notons, en outre, que les essais de recuit sous vide 10^{-6} torr des couches d'oxyde blanc conduisent à l'obtention d'un oxyde sous-stoechiométrique dont la couleur devient alors gris foncé. Les comptages effectués au micro-analyseur à sonde électronique sur une coupe biaise dans la couche noire ont montré que la succession des oxydes, en partant de la partie externe, est la suivante : TiO_2, Ti_2O_3 et TiO.

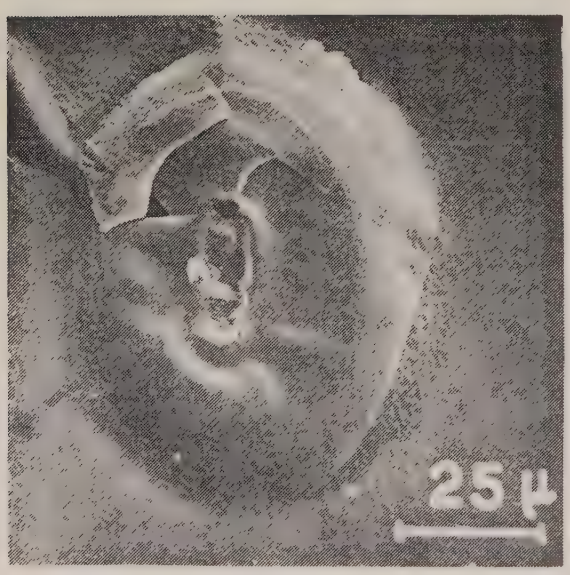
De plus, les essais comparatifs de comptage avec calculs de concentration sur la phase rutile de l'oxyde blanc et de l'oxyde noir ont révélé un pourcentage de titane supérieur dans le second cas par rapport au premier. Ceci serait également en faveur de l'existence du rutile non stoechiométrique TiO_{2-x} dans la couche noire. L'écart à la stoechiométrie estimé serait de l'ordre de 1 à 2 %. Il faut toutefois signaler que l'écart à la stoechiométrie dans TiO_2 trouvé par divers auteurs est assez faible mais, selon Kofstad, il est encore mal connu [34]. La distribution des différents oxydes peut être schématisée suivant la figure II-32.

L'aspect de la couche noire décollée chimiquement du métal et observée en microscopie électronique est présenté sur la figure II-33 *a*. Par chauffage direct sous le faisceau électronique, l'oxyde recristallise (fig. II-33 *b*).

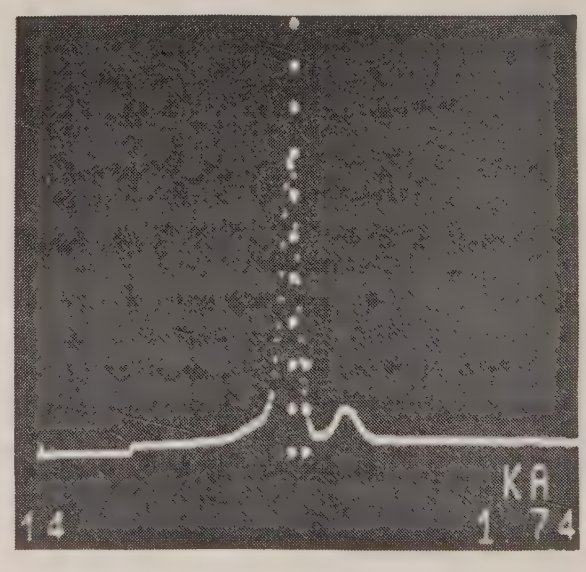
a)



b)



c)



c)

Fig. II - 25

a, b, c) Surface externe de l'oxyde blanc (S.E.O.B.) d'un échantillon de titane recuit pendant 2 h à 850 °C et oxydé pendant 6 mn à 850 °C : perturbations de la surface dues à des impuretés.
d) Analyse des impuretés : pic K_α du Si.

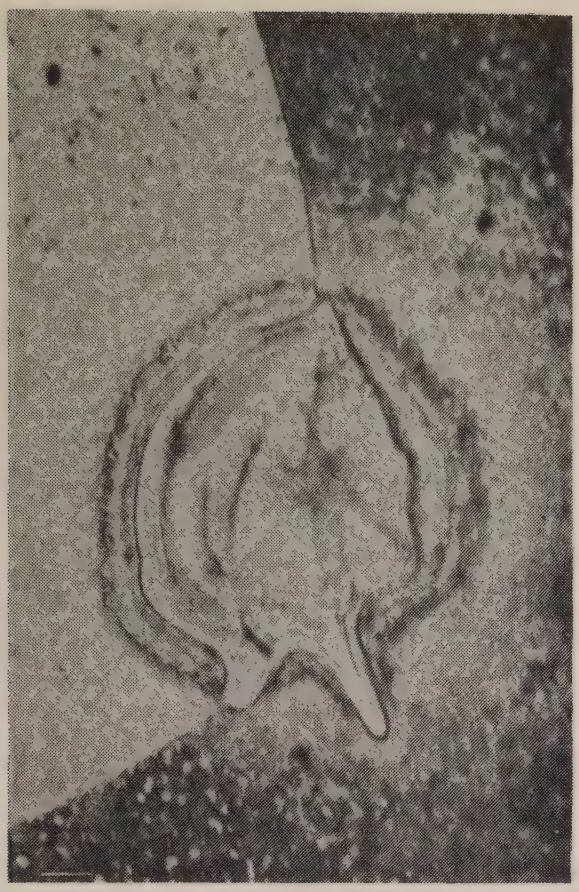
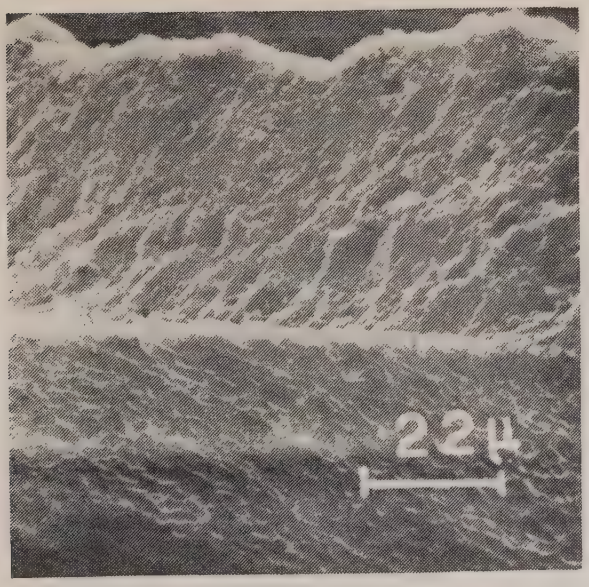


FIG. II - 25 *e*

Micrographie optique de la surface externe de l'échantillon de la figure II-25 *c*. La couleur dépend de l'épaisseur de l'oxyde. La zone centrale décollée produit des franges d'interférences qui donnent une information sur la pente de la surface perturbée de l'oxyde par rapport à celle de l'échantillon.
On observe, au centre de la perturbation, l'impureté qui a produit le décollement de l'oxyde.



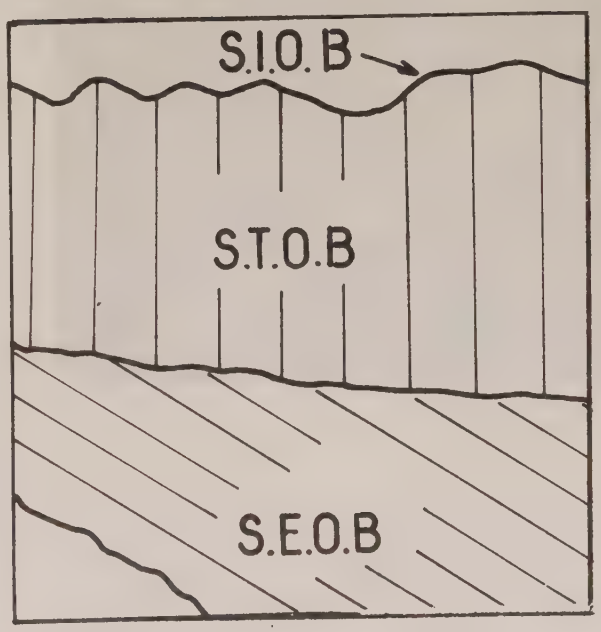


FIG. II - 26

a) Coupe transversale d'une couche d'oxyde blanc (O.B.) obtenue par cassure.
b) Schéma montrant la disposition des différentes surfaces :
S.E.O.B. : surface externe de l'oxyde blanc;
S.T.O.B. : surface transversale de l'oxyde blanc;
S.I.O.B. : surface interne de l'oxyde blanc.

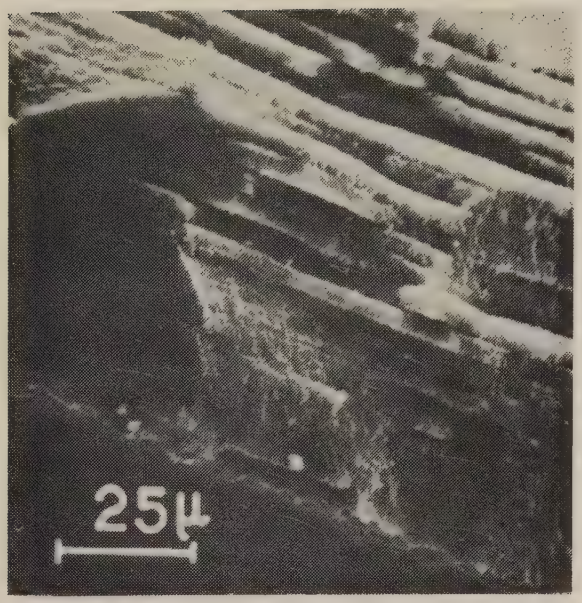
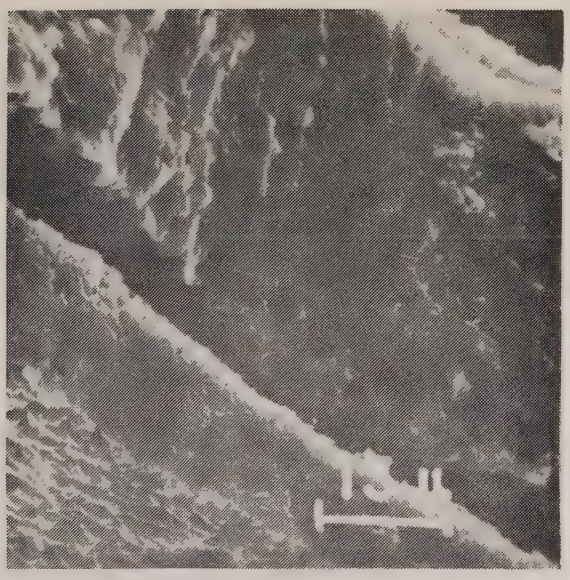
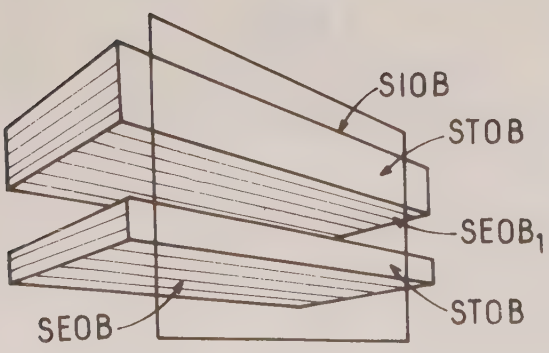


FIG. II - 27

Coupe transversale d'une couche d'oxyde blanc (OB) obtenue par fracture du film d'oxyde.



a)



b)

FIG. II - 28

a) Coupe transversale d'une couche d'oxyde blanc obtenue par fracture.

b) Schéma montrant la disposition des différentes surfaces :

S.E.O.B. : Surface externe de l'oxyde blanc;
S.T.O.B. : Surface transversale de l'oxyde blanc;
S.E.O.B.$_1$: Surface externe d'une strate de l'oxyde blanc;
S.I.O.B. : Surface interne de l'oxyde blanc.

a)

b)

FIG. II - 29

Section transversale de l'oxyde blanc (S.T.O.B.) obtenue sur un échantillon de titane oxydé pendant 40 h à 800 °C.

a) Micrographie montrant la surface externe de l'oxyde blanc et une partie de la section.

b) Micrographie se rapportant à l'ensemble de la section.

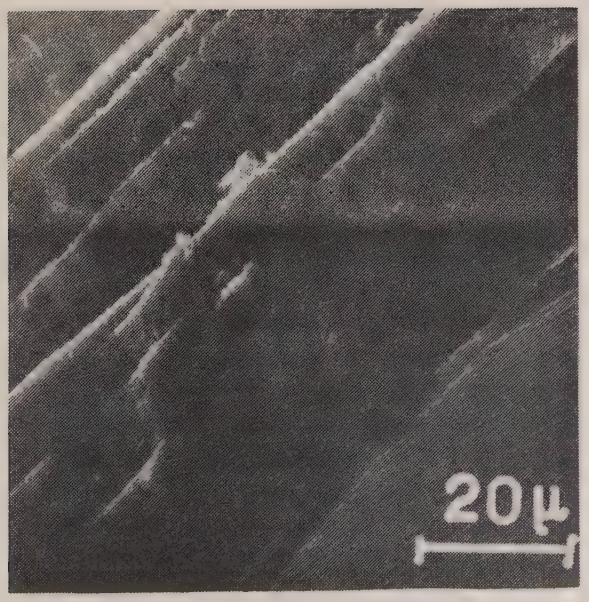
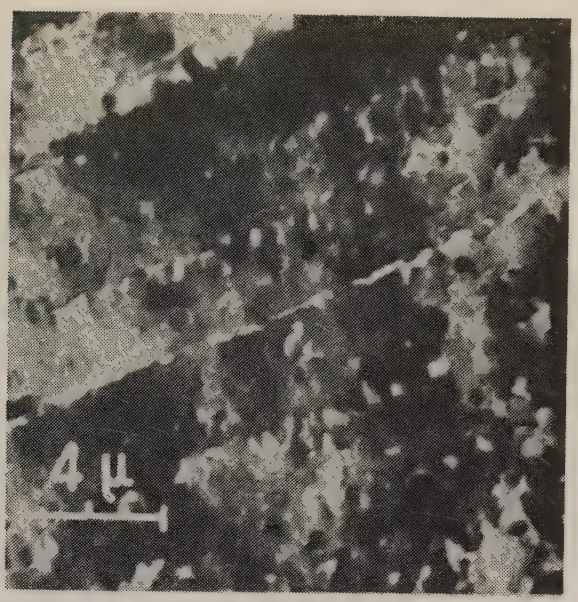


FIG. II - 30

Coupe transversale d'une couche d'oxyde blanc obtenue sur un échantillon monocristallin oxydé pendant 40 h à 800 °C.



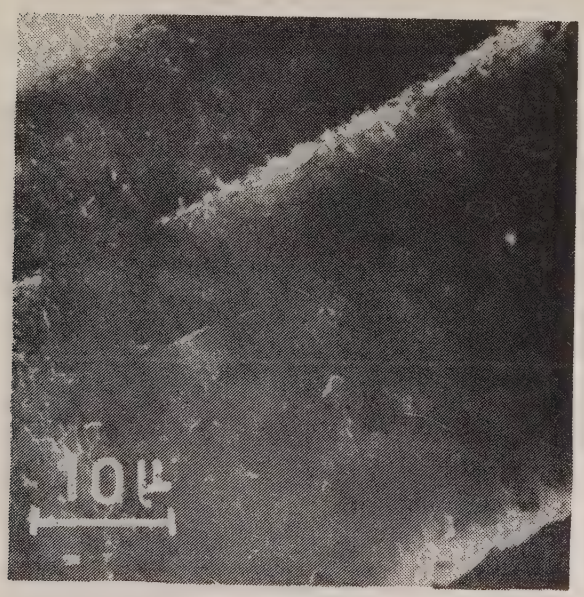


FIG. II - 31

Section transversale d'une couche d'oxyde blanc obtenue sur un échantillon de titane oxydé pendant 40 h à 800 °C.

a) Micrographie électronique à balayage avec suppression du relief montrant la structure de la section.

b) Micrographie à plus faible grossissement montrant l'ensemble de la section.

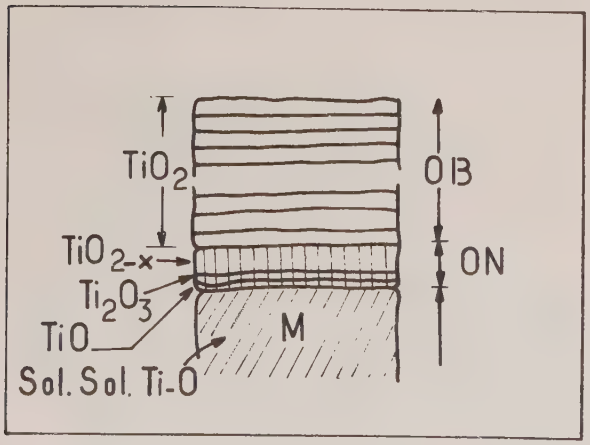


FIG. II - 32

Schéma de la coupe d'un échantillon de titane oxydé.

On observe :

— la succession des strates de l'oxyde blanc;

— la couche noire composée de différents oxydes : TiO_{2-x}, Ti_2O_3 et TiO;

— la solution solide Ti-O.

2.6. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'étude systématique de l'oxyde formé dans différentes conditions montre que celui-ci présente, d'une part, des figures de croissance par oxydation à haute température et, d'autre part, une structure en strates.

Quelques essais antérieurs, effectués par microscopie électronique à répliques par Kofstad et al.[13] et Hurlen[14], avaient déjà révélé la présence de telles figures de croissance. Cependant, les avantages du microscope électronique à balayage et le caractère systématique de cette étude nous ont permis de bien préciser le phénomène.

Les différents traitements d'oxydation ou de recuit ont montré que ces figures sont bien *des figures de croissance et non des figures d'évaporation* (voir § II-3.8). De plus, elles ne se forment que sur l'oxyde rutile qui est en contact avec le titane. Ces figures présentent une direction privilégiée de croissance qui dépend étroitement de l'orientation du métal sous-jacent. Kofstad[13] avait déjà signalé cette croissance orientée, mais uniquement pour les essais à 1 000 °C et non pour ceux à 900 °C. Or, les échantillons de Kofstad ne subissaient pas de recuit avant l'oxydation, et nous avons montré que ce fait est extrêmement important pour l'organisation superficielle des cristaux. On peut penser qu'à 1 000 °C la recristallisation superficielle du métal, tout au début de l'oxydation, est si rapide que l'écrouissage de la surface n'a aucune influence, ce qui ne serait peut-être pas le cas à 900 °C.

Ces observations peuvent être interprétées en termes de diffusion des ions dans l'oxyde TiO_2. Les figures de croissance observées après oxydation à haute température seraient dues à la diffusion préférentielle des ions titane de l'interface métal-oxyde vers l'interface oxyde-gaz; en effet, lorsque la diffusion cationique est prépondérante, on observe généralement de telles figures de croissance comme, par exemple, lors de la formation de FeO à partir du fer dans les mélanges H_2/H_2O[35, 36]. La présence des porosités seraient d'ailleurs également en faveur de la diffusion cationique. Par contre, à basse température où l'on n'observe plus de telles figures, la diffusion de l'oxygène serait alors prépondérante.

Ce modèle serait en accord avec celui proposé par Kofstad[17], mais la température de transition entre les deux mécanismes de diffusion semblerait ici plus faible. Selon Kofstad, cette transition se situerait à 900 °C environ. Kofstad est arrivé à cette conclusion en interprétant les résultats des essais avec marqueurs inertes. Or, les résultats de ces essais doivent être généralement utilisés avec prudence, de nombreuses causes perturbatrices (fluage notamment, dans le cas de fils utilisés comme marqueurs) pouvant conduire à des conclusions erronées.

En outre, par suite de la structure en strates, la zone intéressée par la diffusion du titane à 900 °C peut avoir une épaisseur faible (3 µm environ) correspondant à chaque strate, ce qui expliquerait que les marqueurs mixtes restent en surface; à plus haute température par contre (1 000 °C par exemple) où le frittage des différentes strates entre elles doit être important, la diffusion du titane tout au long de l'essai peut alors intéresser toute la couche, et on retrouve alors le marqueur à l'intérieur de celle-ci.

Davies et Birchenall[37] ont déduit des essais réalisés à l'aide de marqueurs radio-actifs que la diffusion d'oxygène est prépondérante à 900 °C. Or, pour la même raison structurale que précédemment, nous pensons que ce type d'essai ne permet pas de tirer de conclusions sur le mécanisme de diffusion dans l'oxyde.

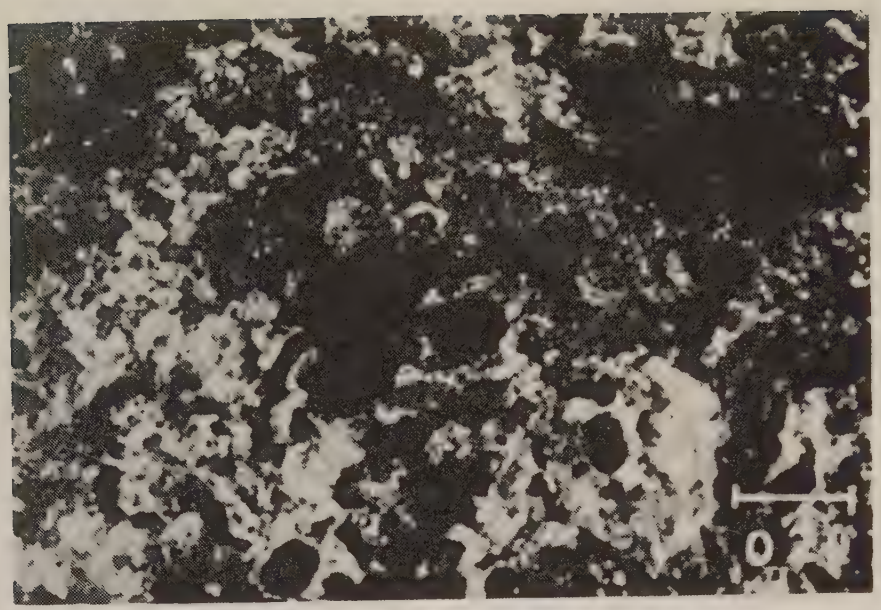
Nous avons montré que l'oxyde est composé de strates. Selon Kofstad[22], ceci serait la conséquence d'un décollement dans la solution solide Ti-O pour la composition de 25,9 at % d'oxygène pour laquelle, selon Anderson et al.[3], correspondrait une variation importante des paramètres cristallins, ce qui créerait des tensions; ce décollement serait suivi par une oxydation rapide ultérieure de l'alliage Ti-O.

En ce qui concerne les phases présentes dans la couche d'oxyde, nous avons identifié essentiellement TiO_2 de type rutile, TiO et Ti_2O_3. Selon un travail récent de M. Renaud et M. Rigaud[38], les couches formées par oxydation de courtes durées à 450 °C sont constituées de TiO_2, Ti_3O_5 et TiO. D'après J. Escaig et C. Sella[39], qui ont étudié l'oxydation « in situ » par microscopie électronique sur lame mince, l'oxyde TiO se forme à partir de 450 °C et TiO_2 à partir de 600 °C. Antérieurement, P. Conjeaud[40] avait montré que la formation de ces oxydes dépendait effectivement de la température; selon cet auteur, TiO se formait dès 300 °C, et la relation d'épitaxie était la suivante :

$$(111)_{TiO} \;//\; (001)_{Ti\alpha}$$
$$[110]_{TiO} \;//\; [2110]_{Ti\alpha}$$

L'oxyde TiO_2 apparaissait ensuite sous les deux formes rutile et anatase; l'anatase disparaissait vers 550 °C, le rutile étant la seule forme stable jusque vers 800 °C. Le rutile présentait une texture fibreuse $[001]_{Rut} // [110]_{TiO}$ ou $[110]_{TiO}$.

Ces résultats pourraient expliquer qualitativement le fait que nous avons trouvé des directions privilégiées de croissance pour TiO_2 en fonction de l'orientation du titane.



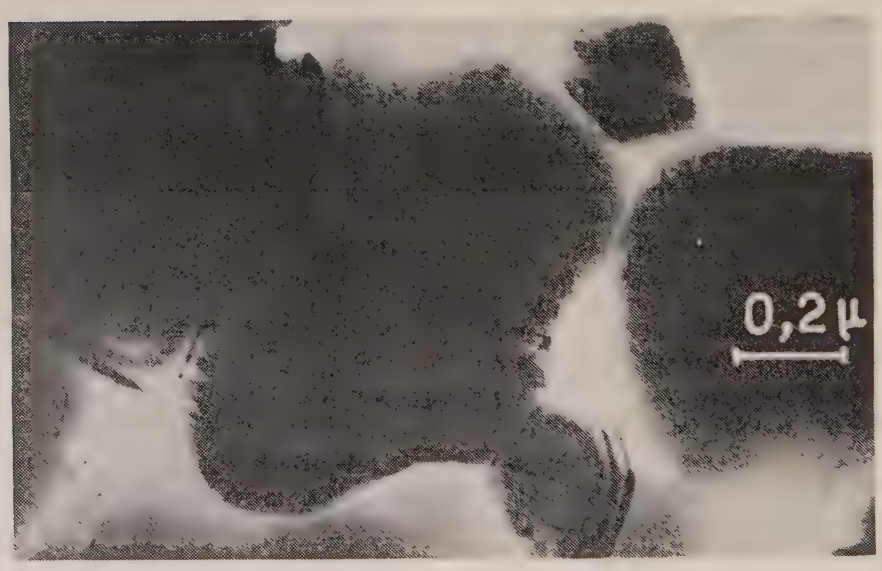


Fig. II - 33

a) Micrographie électronique par transmission d'une couche mince d'oxyde noir (O.N.).

b) Recristallisation de cette couche par chauffage direct sous le faisceau électronique.

On retrouve les phénomènes déjà observés par Douglas [32].

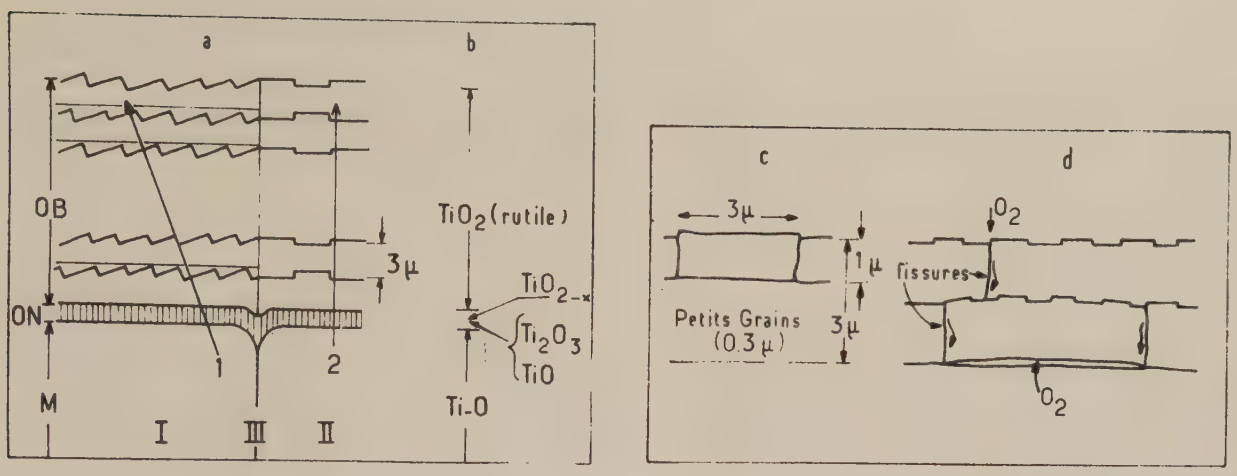


FIG. II - 34

a) Schéma représentant la morphologie générale des différentes couches formées pendant l'oxydation : I et II : grains du métal; III : joint des grains; (1) et (2) : directions de croissance correspondant à chaque grain du métal.

b) Composition des différentes couches.

c) Morphologie d'une couche.

d) Pénétration de l'oxygène à travers les différentes couches d'oxyde.

La structure stratifiée de l'oxyde est à rapprocher des résultats des essais cinétiques. Nous avons pu en effet montrer que le nombre de strates observées sur la couche est en bon accord avec le nombre de paraboles élémentaires de la courbe cinétique globale. Ceci indiquerait bien que chaque cinétique parabolique élémentaire est directement reliée à la formation d'une seule strate, comme nous l'avons suggéré dans le premier chapitre. Toutefois, l'interprétation quantitative nécessite de connaître la masse d'oxygène qui a diffusé dans le métal.

On peut schématiquement représenter la structure de l'oxyde (fig. II-34). La couche d'oxyde blanc (O.B.) est composée de plusieurs couches séparées par des fissures dont l'épaisseur est approximativement de 3 μm et dont le nombre dépend du temps d'oxydation à température donnée (fig. II-34 *a*) ; ces différentes couches sont composées de TiO rutile (fig. II-34 *b*). Chacune de ces couches (fig. II-34 *c*) est composée de petits grains de 0,3 μm de diamètre et de 1 μm d'épaisseur. A la surface du métal, il subsiste un mince film d'oxyde noir (O.N.) composé de TiO_{2-x}, Ti_2O_3 et TiO. Nous pensons que seul cet oxyde adhérent est susceptible de croître jusqu'au moment où les contraintes entraînent son décollement. Cet oxyde devient alors stoechiométrique et sa couleur passe du noir au blanc jaunâtre. L'oxydation de cet oxyde O.N. en rutile stoechiométrique et la formation d'une nouvelle couche à la surface du métal se produit vraisemblablement par passage rapide de l'oxygène moléculaire à travers des fissures perpendiculaires à la surface (fig. II-34 *d*) ou à travers les pores de la couche stratifiée. Ce passage de l'oxygène est, en effet, certainement un phénomène rapide, car sinon il limiterait la réaction et on ne pourrait pas, sur le plan cinétique, distinguer la croissance de chaque strate par chaque parabole élémentaire.

CHAPITRE III

Diffusion de l'oxygène dans le titane α

III.1. — INTRODUCTION

Afin d'interpréter les résultats précédents, il est nécessaire de déterminer quantitativement les profils de concentration d'oxygène dissous dans le titane au cours de son oxydation et de calculer les coefficients de diffusion correspondants. Deux méthodes ont essentiellement été utilisées, méthodes qui avaient déjà été appliquées dans le cas du zirconium [42, 44].

La première est fondée sur l'influence de l'oxygène dissous sur la dureté du titane; cette méthode indirecte permet, grâce à des pointés de microduretés effectués à des profondeurs croissantes dans le métal à partir de l'interface métal-oxyde, de mettre *qualitativement* en évidence les profils de concentration.

La seconde méthode est une méthode d'analyse directe de l'oxygène par observation de la réaction nucléaire $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O$ * à des profondeurs croissantes dans le métal sous-jacent au film d'oxyde.

III.2. — ÉTUDE DES PROFILS DE DIFFUSION

III.2.1. - Profils de microdureté

Les essais de dureté ont été effectués sur un duromètre Leitz sous une charge de 25 gr. La pénétration du diamant dans le métal à étudier se fait automatiquement à l'aide d'un système hydraulique et avec une pression

---

* Voir « Métaux, Corrosion, Industrie, nº 638, octobre, nº 640, novembre-décembre 1978.

** Thèse de docteur d'Etat préparée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université Paris XI, à Orsay, et dirigée par les Professeurs Lacombe et Béranger. E. Garcia est actuellement au Département de Métallurgie de la « Comision Nacional de Energia Atomica », à Buenos Aires.

constante. La distance de l'interface au centre de l'empreinte (Vickers) a été déterminée directement à l'aide du microduromètre. La figure III-1 donne, à titre d'exemple, les profils de microdureté obtenus sur les échantillons oxydés à 750 °C et 850 °C pendant 72 et 160 heures.

Nous constatons que cette méthode met effectivement bien en évidence les profils de concentration. Cependant, elle n'apporte aucune précision quant à la variation de la concentration *vraie* en oxygène, à moins d'utiliser un étalonnage très précis de la dureté du métal en fonction de la teneur en oxygène. Or, cet étalonnage n'a qu'une valeur relative du fait que la dureté peut dépendre des conditions de traitement thermique subi par le métal et en particulier de la durée et de la température d'oxydation.

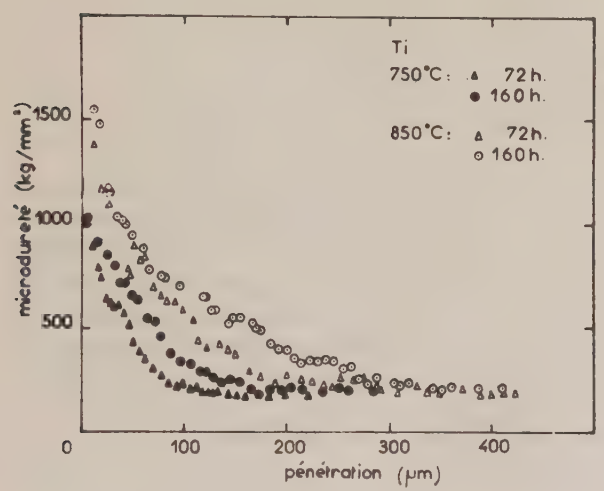


Fig. III - 1
Profils de microdureté dans le métal sous-jacent à l'oxyde.

III.2.2. - Détermination des profils de concentration en oxygène par analyse nucléaire

Pour déterminer le profil de diffusion de l'oxygène dans la solution solide titane-oxygène, nous avons mesuré point par point la concentration de l'oxygène sur différentes sections parallèles à l'interface métal-oxyde obtenues par abrasions successives. Peu de méthodes permettent le dosage direct des éléments légers et notamment l'oxygène. Nous avons, pour notre part, utilisé la méthode nucléaire d'analyse fondée sur l'utilisation de la réaction $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O$ *, méthode qui avait été utilisée avec succès dans le cas du système Zr-O [41, 42] homologue du système Ti-O. Cette méthode est décrite dans l'annexe A-I.

Si la profondeur de pénétration maximale de l'oxygène dans le titane est grande (au minimum 50 μm) par rapport à la profondeur analysée (2 à 3 μm), il est alors possible en première approximation de considérer que sur cette profondeur de 3 μm la concentration en oxygène est constante. Effectivement, comme cela a été montré dans le cas des solutions solides Zr-O [43, 44] et ainsi que nous l'avons vérifié pour le système Ti-O, il y a un très bon accord entre les spectres de distribution en énergie des particules émises au cours de la réaction nucléaire calculés théoriquement et déterminés expérimentalement.

Il est alors possible d'atteindre la quantité d'oxygène pour chaque face analysée et donc de calculer la concentration correspondante.

Le processus expérimental était le suivant :
- — décollement de la couche superficielle d'oxyde blanc;
- — abrasion-polissage de l'oxyde noir jusqu'à la mise à nu du métal sous-jacent;
- — détermination du poids de l'échantillon;
- — abrasion mécanique de l'échantillon parallèlement à la surface jusqu'à la profondeur désirée;
- — polissage chimique de la surface obtenue;
- — détermination de la profondeur atteinte par différence de poids;
- — analyse de l'échantillon par la méthode nucléaire.

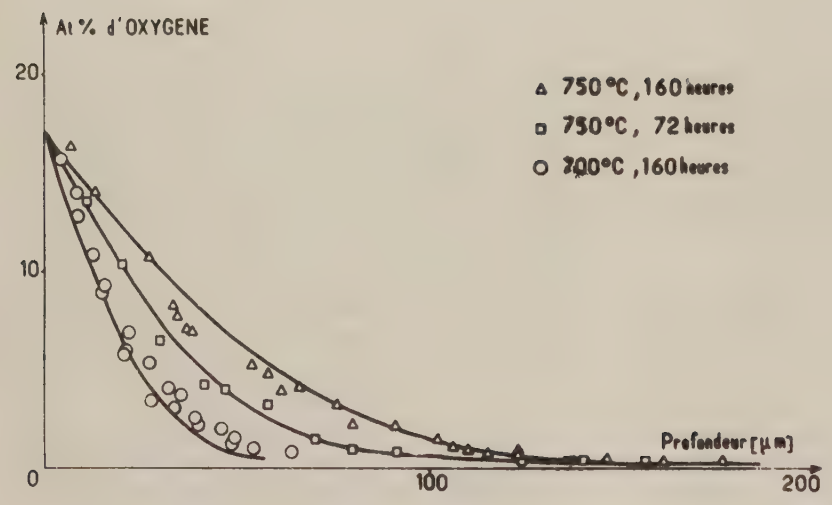
Comme nous l'avons indiqué précédemment, les profondeurs de diffusion doivent être assez importantes : il faut donc procéder à des oxydations de durées assez longues et d'autant plus longues que la température est basse. D'ailleurs, à basse température, nous n'avons pas pu réaliser de détermination par cette méthode, le temps requis étant trop important : à titre d'exemple, signalons qu'il faudrait une oxydation d'une dizaine d'années à 500 °C pour obtenir un profil de diffusion s'étendant sur 50 μm.

Les conditions que nous avons étudiées sont les suivantes :

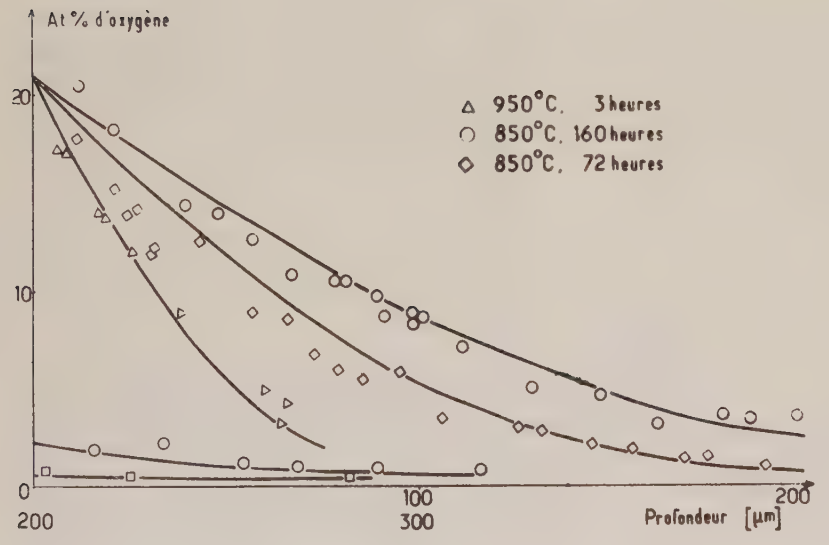
Température	*Durée*
950 °C	3 h
850 °C	72 h et 160 h
800 °C	160 h
750 °C	72 h et 160 h
700 °C	162 h et 502 h
650 °C	741 h

Pour calculer la concentration en oxygène, nous avons utilisé un étalon d'oxyde de tantale préparé par oxydation anodique sous une tension de 55 volts, ce qui correspond à une couche d'oxyde de 880 Å d'épaisseur contenant $60{,}2 \times 10^{16}$ atomes d'oxygène/cm² (*) [45].

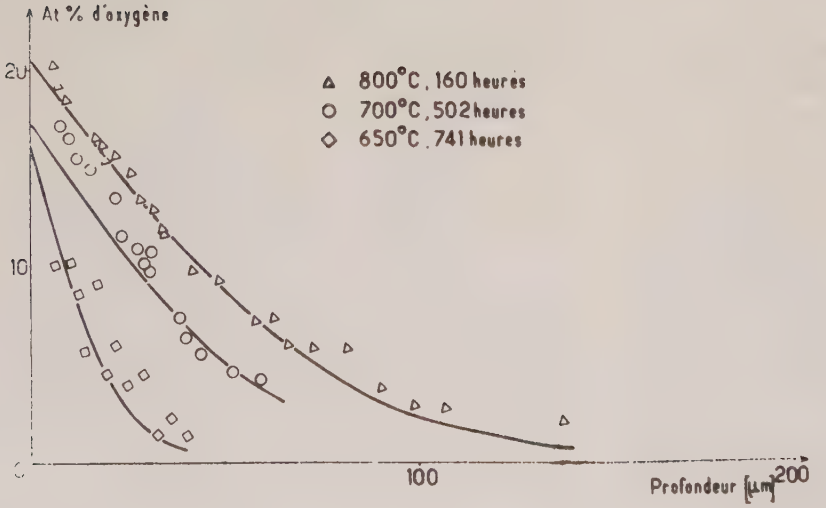
* Ces références ont été préparées par M. Siejka, du Laboratoire de M. G. Amsel, du Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S. de Paris.



a)



b)



c)

FIG. III - 2

Profils de concentration de l'oxygène en fonction de la profondeur pour les différentes conditions étudiées.

Aux points expérimentaux est associée la représentation des fonctions *erfc* calculées à partir des valeurs de D du tableau III-1.

III.2.3. - Résultats et discussion

La concentration exprimée en atomes pour cent en fonction de la profondeur en microns est représentée sur la figure III-2 pour les différentes conditions étudiées. Nous avons ajusté sur ces points expérimentaux des fonctions erreurs complémentaires correspondant à l'équation suivante :

$$\frac{C_{(x)} - C_0}{C_s - C_0} = \frac{erfc \dfrac{x}{2\sqrt{Dt}}}{erfc \dfrac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}$$

où $x_0 = \frac{e}{P}$ e : épaisseur de l'oxyde

et P : rapport de Pilling et Bedworth;

C_0 est la concentration en impuretés-oxygène dans le titane oxydé (0,3 at %);

$C_{(x)}$ est la concentration à la profondeur x;

C_s est la concentration à saturation à l'interface métal-oxyde;

D est le coefficient de diffusion en volume et t le temps.

L'ajustement a été réalisé sur un papier gausso-arithmétique en portant $\frac{C_{(x)} - C_0}{C_s - C_0}$ en fonction de $\frac{x}{2\sqrt{t}}$ pour des valeurs de C_s et C_0 données.

D'après les résultats expérimentaux, on constate que la valeur C_s est inférieure à la valeur de 33 at % prévue par le diagramme d'équilibre. Nous avons, pour une température donnée, adopté une valeur constante de C_s quel que soit le temps, valeur donnant le meilleur ajustement pour tous les essais à la température considérée. Nous avons constaté que dans ces conditions un tel ajustement était possible. Nous pouvions alors calculer les valeurs correspondantes du coefficient de diffusion D (tableau III-1). La pente de la droite d'Arrhénius donnant les variations de D avec la température (fig. III-3) permet de calculer l'énergie d'activation (tableau III-2). Cette valeur est en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs. Les différentes concentrations C_s à l'interface métal-oxyde varient de 16 à 21 at % d'oxygène pour des températures comprises entre 650 et 950 °C.

On constate effectivement que ces valeurs ne correspondent pas au diagramme d'équilibre Ti-O : en effet, selon celui-ci, la valeur maximale de la solubilité de l'oxygène dans le titane à l'équilibre est de 33 at % O, valeur qui ne dépend pas de la température. Cette différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est un point très important, car la différence de concentration peut provenir soit du fait que le diagramme d'équilibre n'est pas suffisamment précis, soit que les conditions d'équilibre ne sont pas atteintes au cours de l'oxydation.

Avant de pouvoir se prononcer sur ce problème, il est nécessaire de considérer attentivement les profils de diffusion afin de voir si l'ajustement proposé précédemment et qui est relativement satisfaisant est le seul qui permette de rendre compte des résultats expérimentaux.

TABLEAU III - 1

T (°C)	t (heures)	D × 10^{12} (cm^2/sec)	C_s (At %)
650	741	0,81	16
700	502	5,0	17
700	162	6,05	17
750	72	28,4	17
750	160	26,2	17
800	160	32,4	20,5
850	72	139	21
850	160	127	21
950	3	882	21

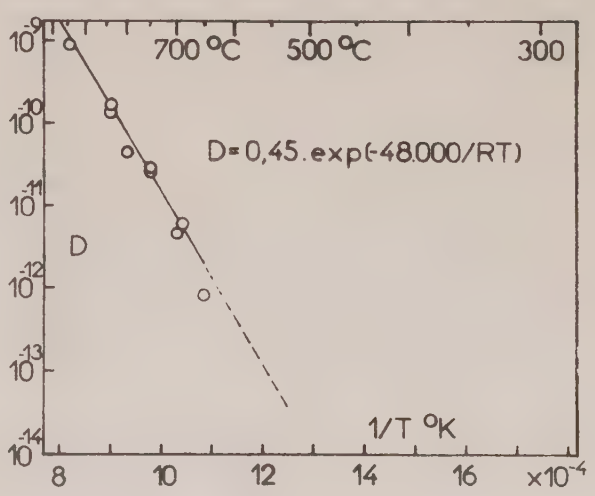


FIG. III - 3

Variation du logarithme du coefficient de diffusion du tableau III-1, en fonction de l'inverse de la température absolue.

Tableau III - 2

Auteurs	Type de détermination	D_o (cm²/sec)	Q (cal/mol)	Réf.
Revyakin	Indirecte	1,8	35.900	46
Roe et al.	Indirecte	5,08	33.500	47
Rosa	Indirecte	0,778	48.600	18
Kofstad et al.	Indirecte	0,5	51.000	17
Présent travail	Directe	0,45	48.000	—

L'équation de diffusion précédente peut s'écrire :

$$Y_{(x)} = A_{(x)}$$

où

$$Y_{(x)} = C_{(x)} - C_o$$
$$A = C_s - C_o$$

$$X_{(x)} = \frac{erfc\ \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{erfc\ \frac{x_o}{2\sqrt{Dt}}}$$

Pour chaque valeur de D donnée, on calcule $X(x)$; avec la série des valeurs correspondantes de $Y(x)$, on calcule A par la méthode des moindres carrés et

$$V = \frac{\sum_1^N (Y_{(x)\ calc} - Y^2_{(x)\ exp})^2}{N}$$

On détermine ensuite par approximations successives la valeur de $D = D_1$ pour laquelle la valeur de l'erreur $V = V_1$ est minimale (fig. III-4). Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur. Les valeurs ainsi obtenues pour D_1 et Cs_1 sont rassemblés dans le tableau III-3 et comparées avec les valeurs déterminées précédemment. Nous montrons, à titre d'exemple, la comparaison entre les fonctions *erfc* ainsi calculées par la méthode des moindres carrés et les points expérimentaux (fig. III-5).

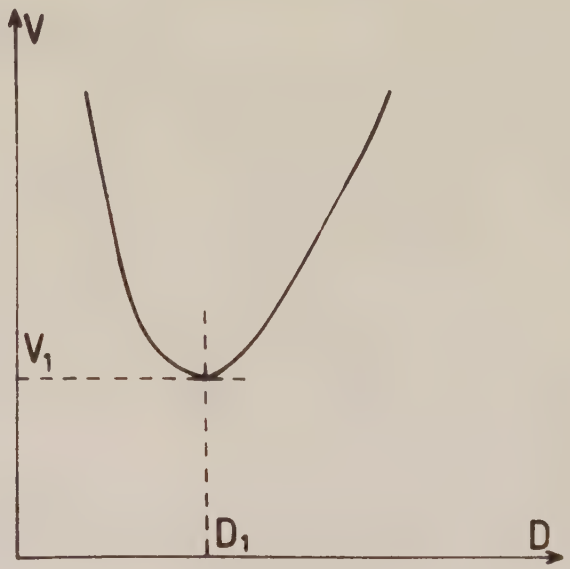
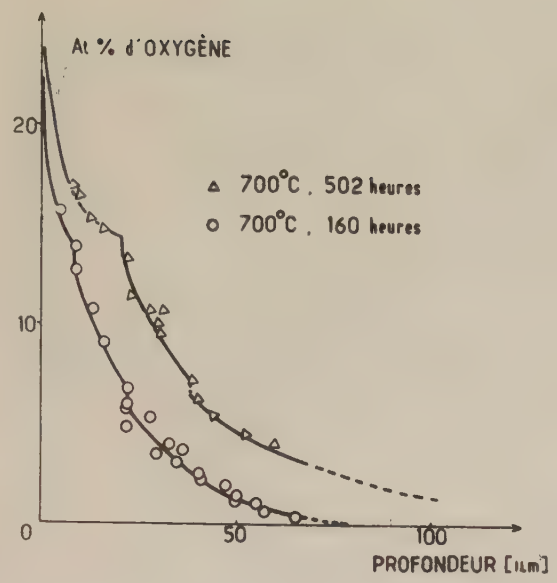


Fig. III - 4
Variation de V en fonction de D.
V_1 est la valeur minimale de V qui détermine la meilleure valeur de $D = D_1$.

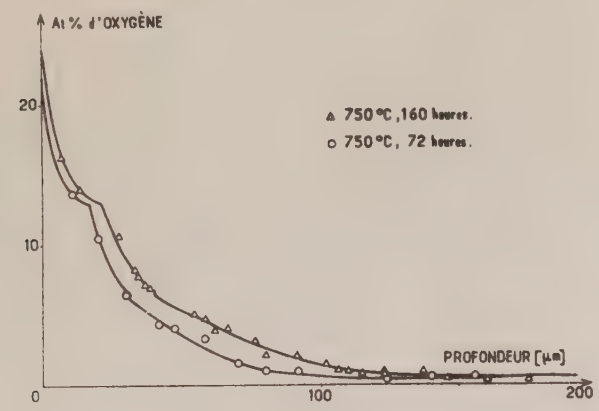
Tableau III - 3

T (°C)	T (heures)	$D_1 \times 10^{11}$ (cm/sec)	$D^* \times 10^{11}$	C_{s_1} (At %)	C_s*
650	741	0,12	0,08	13,0	16
700	502	0,56	0,5	20,0	17
700	162	0,56	0,6	17,2	17
750	72	2,4	2,8	17,4	17
750	160	1,8	2,6	17,7	17
800	160	2,4	3,2	21,2	20,5
850	72	34	14	16,1	21
850	160	9,7	13	21,3	21
950	3	127	88	19,3	21

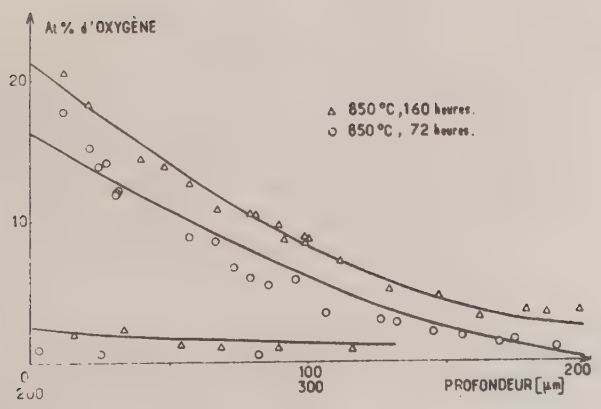
* Les valeurs de D et C_s correspondent aux valeurs du tableau III-1.



a)



b)

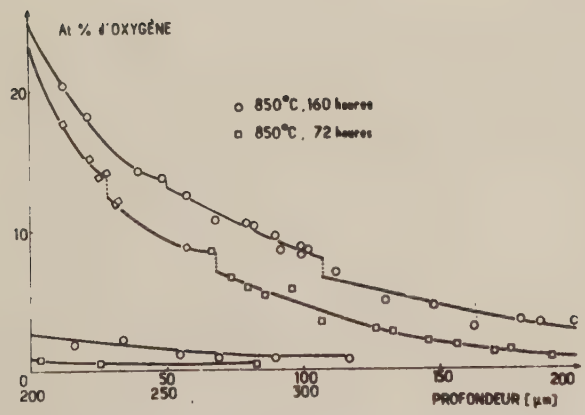


c)

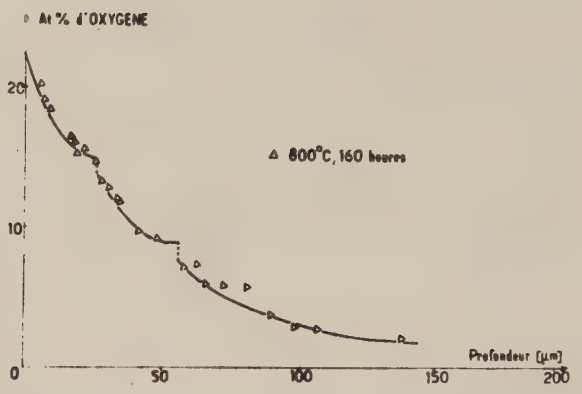
FIG. III - 5

Profils de concentration en fonction de la profondeur pour les différentes conditions étudiées.

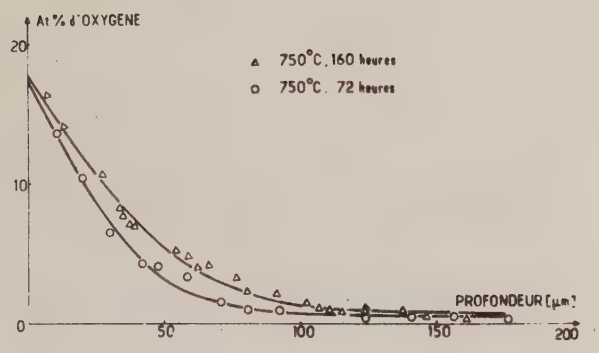
Aux points expérimentaux est associée la représentation des fonctions *erfc* calculées à partir des valeurs de D_1 du tableau III-3.



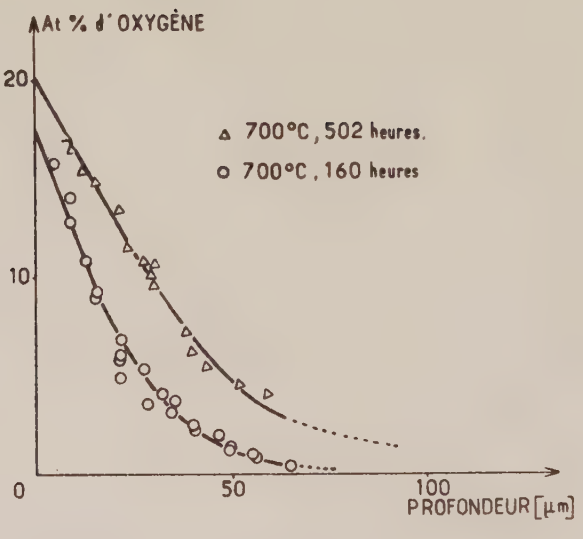
a)



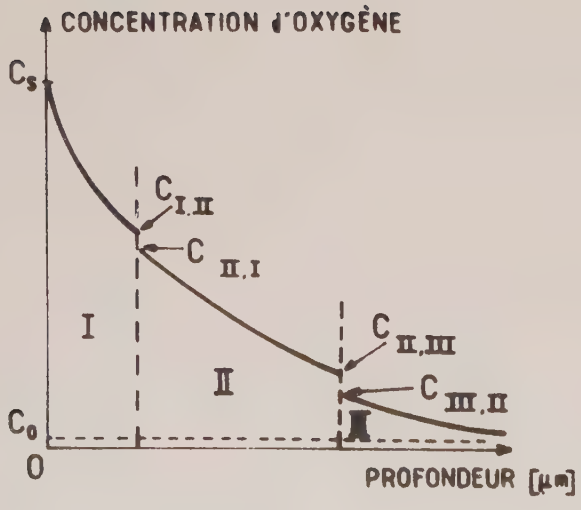
b)



c)



d)



e)

FIG. III - 6

a), b), c) et *d)* : Profils de concentration de l'oxygène en fonction de la profondeur pour les différentes conditions étudiées. Aux points expérimentaux est associée la représentation de 3 fonctions *erfc* calculées à partir des valeurs de D_1 du tableau III-4.

e) Schéma du découpage en trois zones.

Nous constatons d'après le tableau III-3 que les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans Ti α ne sont presque pas modifiées; par contre, les valeurs de C_s sont très différentes et, de plus, d'après ce mode de calcul, elles *sembleraient dépendre du temps d'oxydation à une température donnée.* Ceci illustre la grande influence de l'ajustement sur les valeurs calculées. Il est important de signaler que si cette variation de C_s avec le temps d'oxydation pour une température donnée était confirmée, elle entraînerait une modification des conditions aux limites de la deuxième loi de Fick; il s'ensuivrait alors que l'équation de diffusion indiquée ci-dessus ne serait plus applicable.

Il faut remarquer que les écarts entre les points expérimentaux et la fonction *erfc* (fig. III-5), donnant le meilleur ajustement, ne sont pas distribués au hasard. Par exemple, au-dessus de 14 at % O environ, les points expérimentaux sont situés au-dessus de la courbe; entre 7 et 14 at % O, ils sont sur la courbe; entre 7 et 4 at % O, ils sont en dessous de la courbe pour repasser au-dessus pour des concentrations inférieures à 4 at % O.

Cette distribution systématique des écarts peut être due au fait qu'une fonction *erfc* unique, ajustée aux points expérimentaux, ne correspond peut-être pas à la solution du problème. Une solution qui fournit un meilleur ajustement aux points expérimentaux consiste en trois fonctions erreurs comme si le système était composé de trois domaines allant respectivement de l'interface métal-oxyde à 14 at % O environ, de 14 at % O à 7 at % O environ et de 7 at % O jusqu'au métal pur (fig. III-6). Ce découpage en trois zones est schématisé sur la figure III-6 *e*.

Les valeurs calculées de D et de C_s par la méthode des moindres carrés comme précédemment sont rassemblées dans le tableau III-4. On constate tout d'abord que la valeur de C_s que nous avons pu calculer *est sensiblement constante et relativement voisine de la valeur de 25 at % O;* remarquons que dans la région proche de l'interface métal-oxyde, où la courbe a une pente très forte, la moindre variation sur la position de l'interface modifie de quelques atomes pour cent la valeur de C_s. De plus, les valeurs de D_{III} du tableau III-4 sont en bon accord avec celles du tableau III-1; par contre, les valeurs de D_I sont dix fois plus faibles (fig. III-7), mais il semble que l'énergie d'activation correspondante soit la même que précédemment. Quant aux valeurs de D_{II}, nous avons constaté une assez grande dispersion qui peut provenir du fait que l'ajustement est réalisé sur un faible domaine

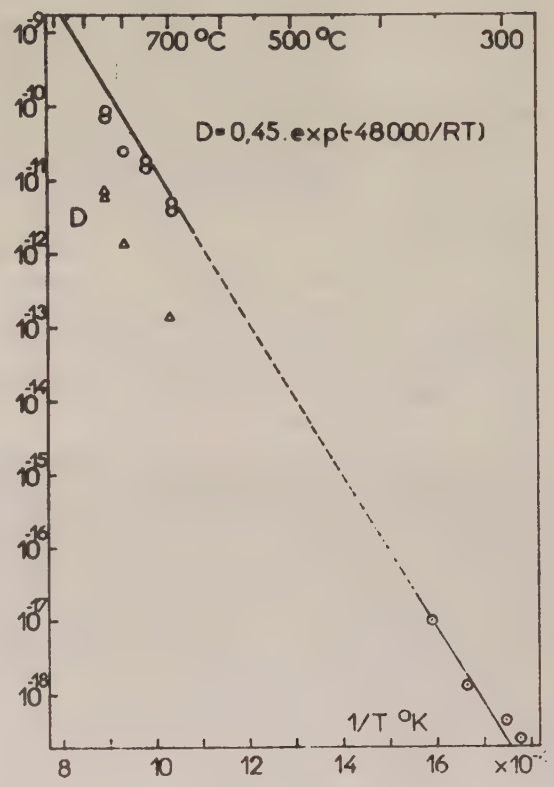


FIG. III - 7

Variation du logarithme des coefficients de diffusion en volume de l'oxygène D_I (O) et D_{III} (Δ) du tableau III-4 et des valeurs de D (O), de E. de Paula e Silva [48] aux températures inférieures à 350 °C, avec l'inverse de la température absolue.

TABLEAU III - 4

T (°C)	t (heures)	$D_I \times 10^{13}$ (cm²/sec)	C_s (At %)	$C_{I,II}$ (At %)	$C_{II,I}$ (At %)	$C_{II,III}$ (At %)	$D_{III} \times 10^{12}$ (cm²/sec)	$C_{III,II}$ (At %)
700	502	1,4	23,7	14,5	13,2	7,4	5	6,4
700	160	—	—	—	12,9	6,8	3,7	6,0
750	160	—	—	—	13	6,5	14,8	6,5
750	72	—	—	—	12,9	6,1	18,4	6,1
800	160	14	22,7	14,9	13,9	8,4	22,4	7,5
850	160	69	24,3	13,6	13,2	8,1	82	6,6
850	72	60	22,8	13,8	12,6	8,4	86	7,0

de concentration et que, dans ces conditions, la dispersion expérimentale prend beaucoup d'importance par rapport à la variation relative de concentration.

Sur la figure III-7, nous avons également représenté les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane α à basse température, déterminées à partir du durcissement transitoire induit par un vieillissement après déformation. Cette étude de E. de Paula e Silva [48] a été réalisée sur la même nuance de titane que celle que nous avons utilisée.

Nous constatons qu'il est possible de rendre compte de ces divers points expérimentaux à l'aide d'une seule droite d'Arrhénius. Remarquons que le coefficient de diffusion calculé d'après le modèle proposé par de Paula e Silva correspond à la diffusion suivant l'axe *c* de la maille. L'accord entre les valeurs à haute température déterminées directement à partir des profils et les valeurs à basse température calculées à partir du durcissement transitoire pourrait indiquer que la diffusion de l'oxygène dans le titane α est prépondérante suivant l'axe c. On constate, en effet, que dans la structure h.c., notamment dans le zirconium et le titane α [48], les interstices octaédriques constituent des « canaux » parallèles à l'axe *c* le long desquels la diffusion est plus facile du point de vue énergétique.

Nous avons représenté sur la figure III-8 les compositions de la solution solide Ti-O correspondant aux limites des domaines observés

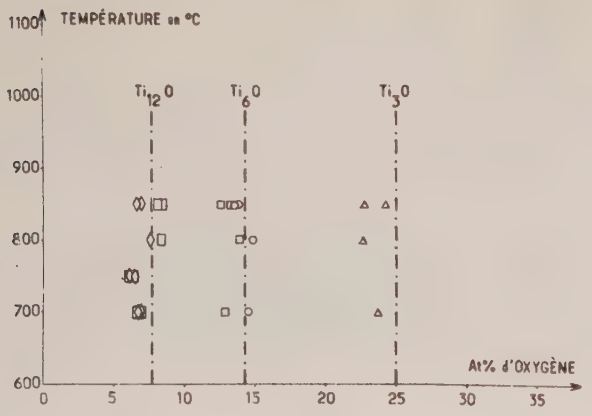


FIG. III - 8

Représentation des différentes compositions de la solution solide Ti-O correspondant aux limites des domaines observés dans les profils de diffusion.

dans les profils de diffusion. Ces compositions sont respectivement Ti_3O à l'interface métal-oxyde, Ti_6O et $Ti_{12}O$.

Pour justifier ce découpage de la phase α en trois zones, nous avons effectué une étude métallographique, et déterminé les variations des paramètres cristallins *a* et *c* d'une part, et de la microdureté d'autre part, en fonction de la teneur en oxygène, pour voir si les discontinuités mises en évidence dans les profils de diffusion correspondent ou non à des anomalies des propriétés structurales et physiques.

III.3. — ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE Ti-O

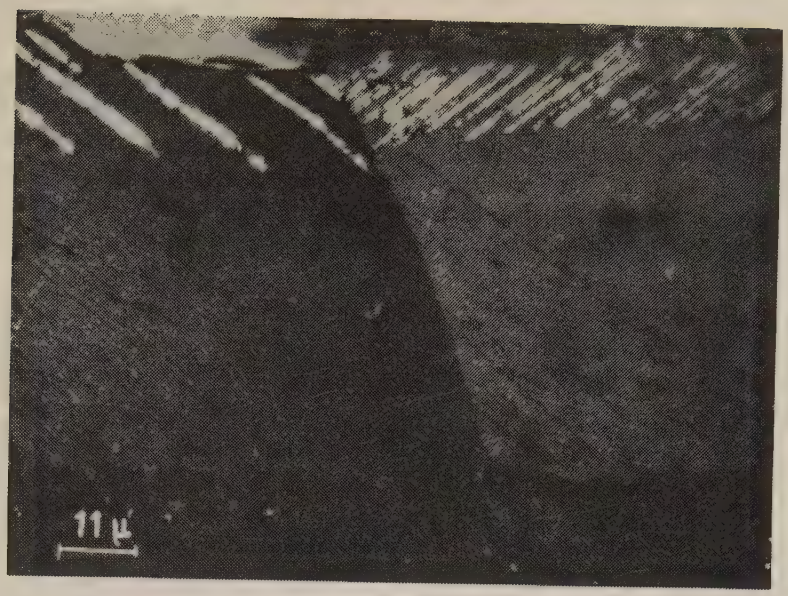
La structure métallographique de la solution solide TiO de tous les échantillons étudiés précédemment a été observée sur des sections polies. Le polissage chimique révèle plusieurs zones dues à des attaques différentes (fig. III-9 *a*). On constate en particulier la présence dans la région proche de l'oxyde d'une fine précipitation, sous forme de plaquettes dont on ne voit que la trace, qui ressemble à celle observée antérieurement par Dubertret [9]. L'orientation et la distribution de cette précipitation dépend de l'orientation du grain du métal (fig. III-9 *a*). Si l'on rapproche les profils de diffusion de ces distributions en zones de réactivités différentes, on constate que ces dernières correspondent à des compositions proches de Ti_6O et $Ti_{12}O$ (fig. III-9 *b*).

III.4. — VARIATIONS DES PARAMÈTRES CRISTALLINS a ET c DU TITANE α AVEC LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE DISSOUS

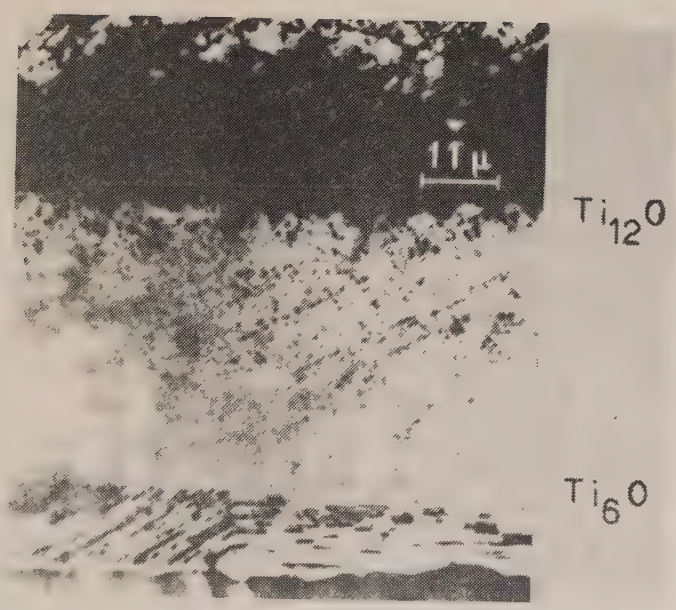
III.4.1. - Introduction

Les paramètres cristallins des métaux h.c. IV A sont très sensibles à la teneur en oxygène dissous dans ceux-ci. Une étude antérieure [44] réalisée sur le zirconium α a montré l'intérêt des résultats obtenus dans l'interprétation du phénomène d'oxydation. Dans le cas du titane, les variations des paramètres cristallins avec la teneur en oxygène ont déjà été déterminées par Andersson et al. [3] (fig. III-10). Ces auteurs ont préparé des alliages Ti-O à partir de mélanges Ti-TiO_2 dont la composition initiale déterminait la teneur nominale de chaque alliage; toutefois, la teneur était ensuite contrôlée par méthode gravimétrique. Mais, en raison des difficultés d'élaboration, Andersson et al. ne purent étudier qu'un faible nombre de points expérimentaux, notamment aux faibles concentrations.

Nous avons voulu déterminer directement, sur la solution solide Ti-O sous-jacente à la couche d'oxyde obtenue par oxydation à chaud du titane, les paramètres cristallins *a* et *c* en appliquant la méthode utilisée antérieurement pour le système Zr-O.



a)



b)

c)

FIG. III - 9

Echantillons de titane pur oxydé 96 h à 820 °C et observé en section après un polissage chimique. On relève plusieurs zones dues à des attaques différentielles :

a) lumière polarisée;

b) lumière normale.

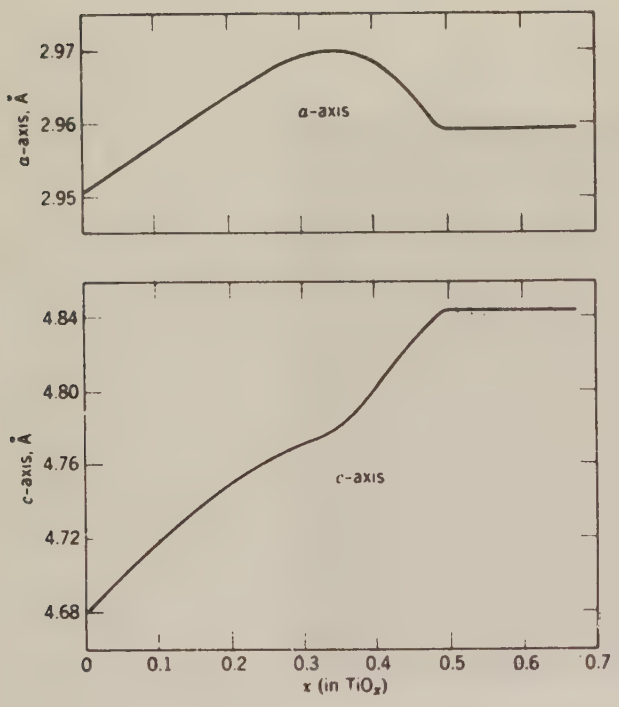


FIG. III - 10

Paramètres cristallins de la solution solide Ti α pour le domaine Ti-$TiO_{0.5}$, d'après Andersson et al. [3].

III.4.2. - Méthode expérimentale utilisée

Des plaquettes de titane, préparées comme il a été décrit dans le paragraphe I-2.1, sont oxydées à 750 °C et 850 °C durant 72 et 160 heures dans l'oxygène pur et sec sous pression normale. Sur chaque échantillon, après abrasion à différentes profondeurs, parallèlement à la grande surface, nous avons déterminé, sur chaque section obtenue, à la fois les paramètres a et c par diffractométrie X et la teneur en oxygène (voir § III-2.2). Il est important de noter que nous n'avons pas pu explorer tout le domaine de solubilité de l'oxygène, car la teneur maximale observée dans la zone la plus proche de l'interface métal-oxyde, du moins dans nos conditions expérimentales, était d'environ 20 at %, valeur bien inférieure à la solubilité maximale de 34 at % prévue par le diagramme d'équilibre (fig. I-1).

Les diagrammes de diffraction X ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. à platine goniométrique équipée d'un compteur Geiger-Müller. Nous avons utilisé la raie $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1{,}78892$ Å) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur amont.

L'erreur sur les angles θ de diffraction est calculée statistiquement en utilisant un échantillon étalon de silicium et en répétant 25 fois l'essai suivant :

— mise en place de l'échantillon-étalon dans le porte-échantillon;

— obtention du diagramme de diffraction X du silicium;

— enlèvement de l'échantillon du porte-échantillon.

A partir du repérage systématique des raies, il est alors possible d'estimer l'ordre de grandeur de la dispersion associée à chaque raie du silicium, dispersion due au positionnement de l'échantillon.

III.4.3. - Méthode de calcul des paramètres a et c

Pour calculer les paramètres a et c, nous avons appliqué à l'ensemble des raies de diffraction la méthode d'extrapolation analytique de Cohen [49] adaptée au système hexagonal. Le calcul peut être réduit en donnant aux paramètres cristallins des valeurs approximatives a_0 et c_0 et en déterminant la différence entre les valeurs approchées et les valeurs réelles.

On peut écrire :

$$\frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 + D \sin^2 2\theta + E\left(\frac{\sin^2 2\theta}{\theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta}\right) = \sin^2 \theta_{exp} \qquad (1)$$

expression dans laquelle

$A \sin^2 2\theta$ est l'erreur systématique;

$E\left(\frac{\sin^2 2\theta}{\theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta}\right)$ représente l'erreur d'absorption et de divergence du faisceau;

a et c sont les valeurs exactes des paramètres cristallins;

θ_{exp} est la valeur expérimentale mesurée pour θ.

L'équation peut être écrite de la façon suivante :

$$A\alpha + B\beta + D\delta + E\varepsilon = \sin^2 \theta_{exp} \qquad (2)$$

où

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2}; \quad \alpha = h^2 + k^2 + kh$$

$$B = \frac{\lambda^2}{4c^2}; \quad \beta = l^2; \quad \delta = D \sin^2 2\theta$$

$$\text{et } \varepsilon = E\left(\frac{\sin^2 2\theta}{\theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta}\right)$$

Avec les valeurs approchées a_o et c_o, on peut écrire :

$$A_o\alpha + B_o\beta = \sin^2\theta_o \qquad (3)$$

l'indice o correspond aux valeurs approchées adoptées.

La différence entre (2) et (3) s'écrit :

$$\Delta A.\alpha + \Delta B.\beta + D.\delta + E.\varepsilon = \sin^2\theta_{exp} - \sin^2\theta_o = v \qquad (4)$$

Les valeurs A et B sont les erreurs respectives des valeurs adoptées A_o et B_o.

$$A = A_o + \Delta A \quad \text{et} \quad B = B_o + \Delta B$$

La méthode des moindres carrés appliquée à l'équation (4) donne :

$$\frac{\partial}{\partial \Delta A} C = 0 \; ; \; \frac{\partial}{\partial \Delta B} C = 0 \; ; \; \frac{\partial}{\partial \Delta} C = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial E} C = 0 \qquad (5)$$

expressions dans lesquelles :

$$C = \Sigma\,(\Delta A.\alpha + \Delta B.\beta + D.\delta + E.\varepsilon - v)^2 \qquad (6)$$

La somme se fait sur toutes les réflexions hkl correspondant aux valeurs θ_{hkl} observées.

Les relations (5) donnent le système d'équations :

$$\begin{aligned}
\Delta A\,\Sigma\alpha^2 + \Delta\beta\,\Sigma\alpha\beta + D\Sigma\alpha\delta + E\Sigma\alpha\varepsilon &= \Sigma\,\alpha v \\
\Delta A\,\Sigma\alpha\beta + \Delta B\,\Sigma\beta^2 + D\Sigma\beta\delta + E\Sigma\beta\varepsilon &= \Sigma\,\beta v \\
\Delta A\,\Sigma\alpha\delta + \Delta B\,\Sigma\delta\beta + D\Sigma\delta^2 + E\Sigma\delta\varepsilon &= \delta v \\
\Delta A\,\Sigma\alpha\varepsilon + \Delta B\,\Sigma\varepsilon\beta + D\Sigma\delta\varepsilon + E\Sigma\varepsilon^2 &= \Sigma\,\varepsilon v
\end{aligned} \qquad (7)$$

Ce système a été résolu grâce à un calculateur électronique.

III.4.4. - Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats obtenus pour a et c en fonction de la teneur en oxygène est reporté dans le tableau III-5 et représenté graphiquement sur les figures III-11 et III-12. Nous constatons que les paramètres a et c augmentent de façon continue avec la teneur en oxygène. De plus, à la précision des mesures, ces variations sont sensiblement linéaires jusqu'à 8 at %. On constate en outre que c croît plus vite que a, d'où une augmentation de c/a (fig. III-13). Nous avons également calculé le volume V de la maille et la masse volumique ρ du titane en fonction de la teneur en oxygène :

$$V = \frac{a^2\, c\, \sqrt{3}}{2}$$

$$\rho = \frac{2}{6{,}02 \times 10^{23}\,.\,V}$$

$$\left(47{,}90 + \frac{100 - c}{c} \times 16 \right)$$

Le volume de la maille V et la densité ρ augmentent avec la teneur en oxygène (fig. III-14 et III-15).

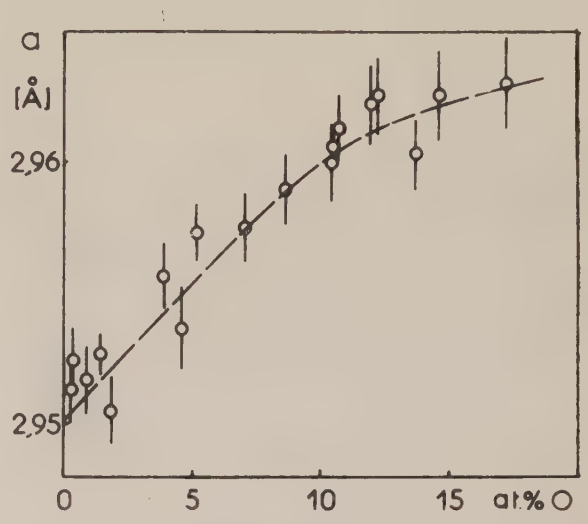


Fig. III - 11
Variation du paramètre cristallin a en fonction de la concentration en oxygène.

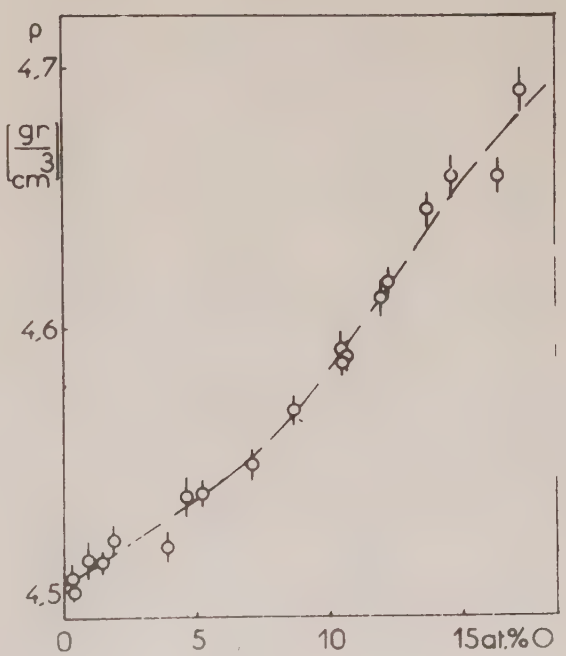


Fig. III - 12
Variation du paramètre cristallin c en fonction de la concentration en oxygène.

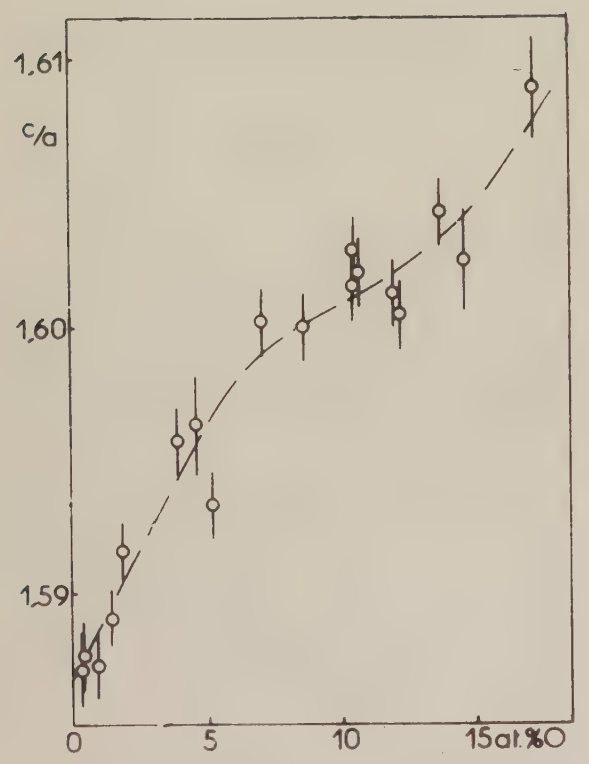


FIG. III - 13
Variation du rapport c/a
en fonction de la concentration en oxygène.

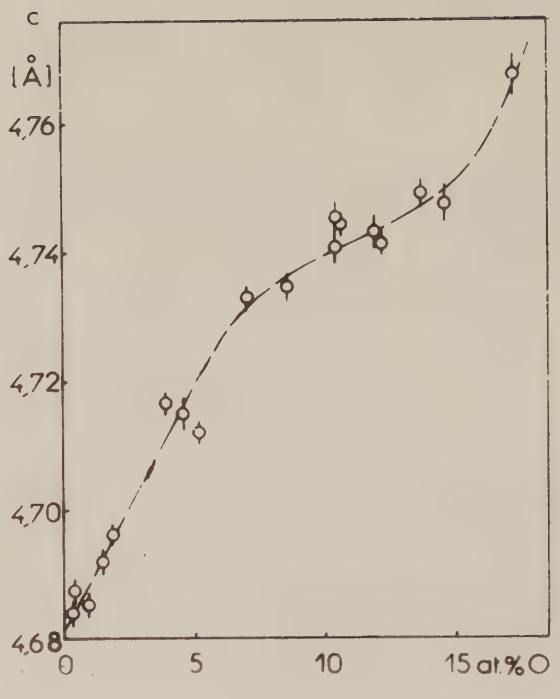


FIG. III - 14
Variation de la masse volumique ρ
en fonction de la concentration en oxygène.

TABLEAU III - 5

Relation entre les paramètres a et c, le rapport c/a et la concentration en oxygène dissous dans le titane α.

C (At %)	a (Å)	c (Å)	c/a
0,30	2,9513	4,6841	1,5871
0,37	2,9524	4,6874	1,5876
0,91	2,9517	4,6852	1,5873
1,45	2,95,27	4,6919	1,5890
1,85	2,9506	4,6961	1,5916
3,90	2,9557	4,7165	1,5957
4,60	2,9536	4,7150	1,5963
5,20	2,9573	4,7120	1,5933
7,07	2,9675	4,7328	1,6002
8,63	2,9590	4,7346	1,6001
10,43	2,9600	4,7406	1,6015
10,68	2,9613	4,7442	1,6021
10,47	2,9606	4,7456	1,6029
11.95	2,9622	4,7433	1,6013
12,22	2,9626	4,7414	1,6004
13,70	2,9604	4,7493	1,6043
14,60	2,9626	4,7475	1,6025
17,2	2,9630	4,7673	1,6089

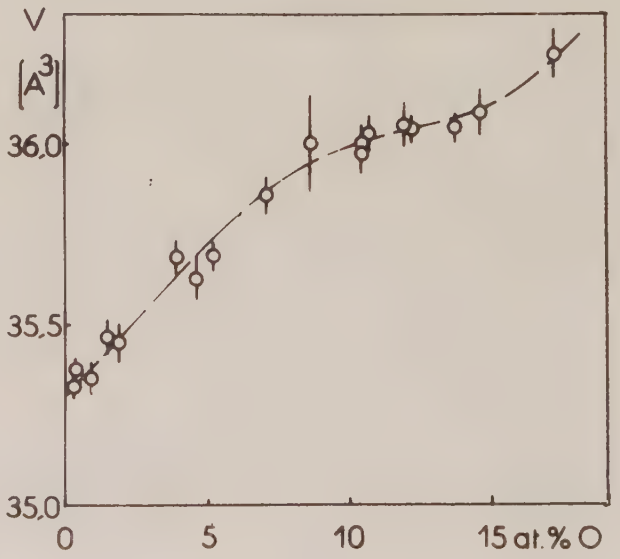


FIG. III - 15
Variation du volume V de la maille hexagonale
en fonction de la concentration en oxygène.

Les paramètres du titane pur déterminés par extrapolation à la teneur nulle en oxygène sont comparés dans le tableau III-6 aux valeurs obtenues par d'autres auteurs. L'ensemble des résultats est relativement cohérent dans la mesure où ces paramètres peuvent dépendre également de la teneur en d'autres impuretés interstitielles et substitutionnelles, les nuances de titane utilisées différant suivant les auteurs.

Tableau III - 6

Valeurs extrapolées à la concentration nulle en oxygène des paramètres a et c et du rapport c/a pour différents auteurs.

Auteurs	a (Å)	c (Å)	c/a	Réf.
Mc Quillan	2,950	4,683	1,587	58
Andersson et coll.	2,951	4,680	1,585	3
Bumps et coll.	2,944	4,678	1,588	57
Présente étude	2,950	4,681	1,587	—

Tableau III - 7

Relations entre le volume de la maille hexagonale, la densité et la concentration en oxygène dissous dans le titane α.

C (At %)	V (Å^3)	ρ (gr/cm^3)
0,3	35,33	4,505
0,37	35,39	4,499
0,91	35,35	4,512
1,45	35,43	4,511
1,85	35,41	4,519
3,90	35,68	4,516
4,60	35,62	4,536
5,20	35,69	4,537
7,07	35,85	4,548
8,63	35,90	4,589
10,43	35,97	4,592
10,68	36,03	4,590
10,47	35,62	4,536
11,95	36,04	4,611
12,22	36,04	4,617
13,70	36,05	4,645
14,60	36,09	4,658
17,2	36,25	4,691

Le volume V de la maille et la masse volumique ρ, correspondant au titane, sont indiqués dans le tableau III-7.

III.4.5. - Discussion des résultats

Les valeurs de a, c et c/a augmentent avec la teneur en oxygène et cette croissance est sensiblement linéaire jusqu'à 10 at % environ [41]. En effet, il a été montré que, dans le cas du zirconium, la distorsion due à l'insertion d'un atome d'oxygène possède une symétrie sphérique [50] : la déformation est sensiblement isotrope. Par contre, pour le titane, la distorsion ne possède pas une telle symétrie sphérique [51] car la déformation du réseau due à l'insertion octaédrique de l'oxygène est plus forte parallèlement à l'axe c. Cette différence de comportement a probablement son origine dans la différence de taille des atomes Ti et Zr, respectivement 1,47 et 1,60 Å comme rayon atomique. Ainsi, dans le modèle des sphères rigides, le site octaédrique est plus grand pour Zr ($r_0 = 0{,}67$ Å) que pour Ti ($r_0 = 0{,}61$ Å). Comme le rapport c/a est nettement inférieur au rapport idéal 1,633, le trou octaédrique est « mieux décrit » pour le titane par un ellipsoïde dont l'axe le plus petit est parallèle à l'axe c. Ainsi, l'introduction d'un atome d'oxygène déforme davantage le site octaédrique du titane de taille plus faible. De plus, la déformation doit être plus forte selon l'axe le plus petit de l'ellipsoïde, à savoir l'axe c. Sa déformation élastique introduite par l'oxygène interstitiel dans le titane est relativement faible par rapport à celle observée pour les systèmes Fe-C et Ta-O [48].

III.5. — VARIATIONS DE LA MICRODURETÉ EN FONCTION DE LA TENEUR EN OXYGÈNE

Nous avons au début de ce chapitre présenté quelques profils de microduretés tracés dans la zone métallique sous-jacente à l'oxyde (fig. III-1) afin de mettre en évidence la dissolution de l'oxygène dans le titane produite au cours de l'oxydation. La connaissance de ces profils de microdureté d'une part, et des profils de concentration, d'autre part, permet de suivre l'évolution de la microdureté de la solution solide interstitielle Ti-O avec la teneur en oxygène. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, il n'est pas possible dans nos conditions expérimentales de tracer cette évolution jusqu'à la concentration de 34 at % proposée par le diagramme d'équilibre de Mac Quillan [23]. La figure III-16 présente les valeurs de cette microdureté pour les essais d'oxydation à 750 °C et 850 °C pendant 72 et 160 heures. Nous constatons que pour les valeurs de la concentration inférieures à 7 at %, la microdureté varie sensiblement linéairement avec la concentration et ne dépend pas des conditions d'oxydation.

Par contre, au delà de cette teneur, la microdureté dépend nettement des conditions de traitement (durée et température).

La microdureté ne peut donc pas être utilisée pour déterminer la concentration en oxygène du titane à moins d'avoir des étalonnages précis correspondant aux conditions mêmes de l'oxydation étudiée, ce qui limite la portée et l'intérêt de cette méthode. Toutefois, aux plus faibles teneurs, cette méthode pourrait être plus utile, bien que la dispersion soit assez grande. Cette dispersion peut provenir du fait que les échantillons étudiés ici sont polycristallins et que la microdureté dépend de l'orientation cristalline des grains.

Nous constatons que la figure III-16 présente de nettes discontinuités aux environs de

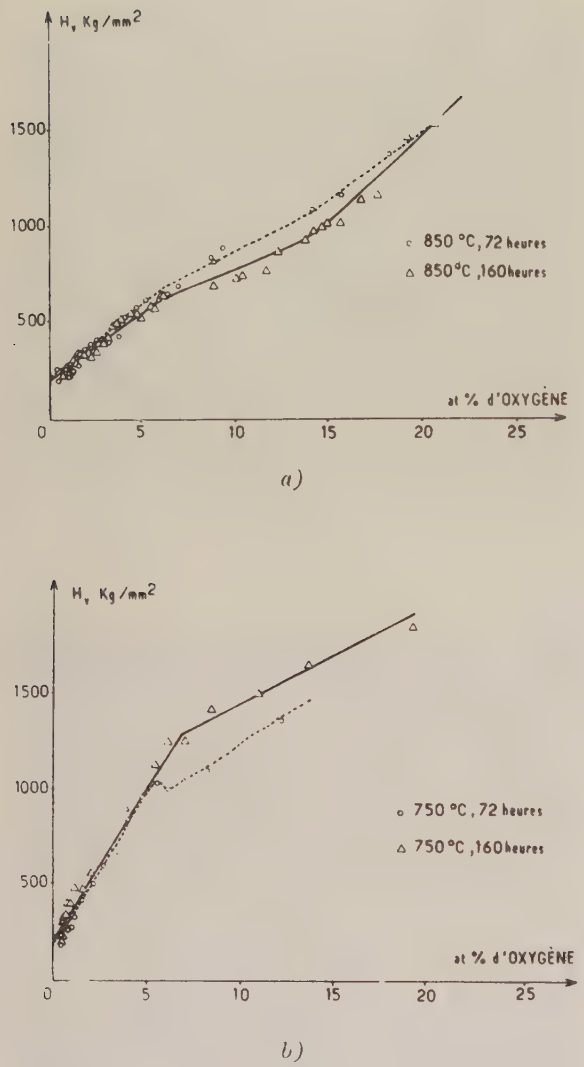


FIG. III - 16

Variation de la microdureté en fonction de la concentration d'oxygène pour différents essais d'oxydation.

7 et 14 at %; sur la figure 16 *b*, seule apparaît la discontinuité à 7 at %; la courbe ne présentant qu'un seul point au delà de 15 at %. Ces deux discontinuités correspondent sensiblement aux valeurs déjà proposées dans l'étude les profils de diffusion de l'oxygène dans le titane et retrouvées dans l'étude des paramètres cristallins. Mentionnons que, selon Kornilov, l'évolution de la microdureté d'alliages Ti-O recuits présente des minima correspondant aux compositions Ti_6O et Ti_3O [7].

Ici, nous n'observons pas réellement de tels points singuliers sur les courbes déterminées à partir des profils de concentration en oxygène; de plus, la composition Ti_3O est hors du domaine que nous avons exploré. Dans les résultats présentés par Kornilov et al., on peut noter également une faible anomalie systématique non signalée par cet auteur pour la composition $Ti_{12}O$. On peut donc noter une certaine analogie entre les résultats rapportés par Kornilov et nos propres résultats.

III.6. — DISCUSSION GÉNÉRALE DES RÉSULTATS

Grâce à l'utilisation de la méthode nucléaire de micro-analyse, nous avons déterminé point par point la concentration en oxygène dissous dans le métal sous-jacent à l'oxyde. En première approximation, il est possible d'ajuster aux points expérimentaux une courbe représentative d'une fonction *erfc*, à laquelle correspond donc un coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane unique et indépendant de la concentration. Les différents coefficients de diffusion, calculés en fonction de la température, vérifient bien une loi d'Arrhénius et sont, de plus, en bon accord avec les valeurs du même coefficient de diüusion déterminé par durcissement transitoire induit par vieillissement après déformation. Selon ce type d'ajustement, les valeurs de la concentration d'oxygène à l'interface métal-oxyde déterminées par extrapolation varieraient avec les conditions d'oxydation.

Cependant, il est possible de proposer un meilleur ajustement de ces profils à l'aide de trois fonctions *erfc* successives qui déterminent trois zones distinctes dans la solution solide auxquelles correspondent trois coefficients de diffusion différents. Ces zones ont pour limites intermédiaires les compositions approximatives Ti_6O et $Ti_{12}O$.

La composition de la solution solide à l'interface, calculée par extrapolation, est d'environ $TiO_{0,35}$ (25 à 26 at %), donc voisine de Ti_3O et serait indépendante des conditions d'oxydation.

Des essais complémentaires ont également révélé des singularités pour les compositions Ti_6O et $Ti_{12}O$:

— les *observations métallographiques* de la zone intéressée par la diffusion révèlent trois régions distinctes présentant une réactivité différente vis-à-vis des agents chimiques utilisés pour le polissage. Ces trois régions correspondent sensiblement aux limites des trois zones des profils de diffusion;

— la *microdureté* varie sensiblement lorsque l'on traverse ces deux compositions;

— les *paramètres cristallins* présentent eux aussi des anomalies au voisinage des compositions Ti_6O et $Ti_{12}O$.

Il semble donc que cet ensemble de faits expérimentaux mettent en valeur ces deux compositions Ti_6O et $Ti_{12}O$. Il est difficile,

dans l'état actuel des connaissances, de relier les anomalies observées à une distribution ordonnée de l'oxygène. Rappelons toutefois que Dubertret a mis en évidence un phénomène d'ordre pour Ti_6O. En outre, sur certains échantillons, nous avons observé, notamment dans la zone proche de l'oxyde, la présence de fines plaquettes (révélées par leurs traces sur les sections observées en métallographie) qui sont à rapprocher de celles observées par Dubertret dans le cas d'échantillons d'oxyde préparés systématiquement et associées par cet auteur à une distribution ordonnée correspondant à Ti_3O. Nos moyens analytiques ne nous ont pas permis d'identifier cette « précipitation ». Or cette « précipitation » apparaîtrait dans une zone à concentration moyenne d'oxygène variable avec la distance.

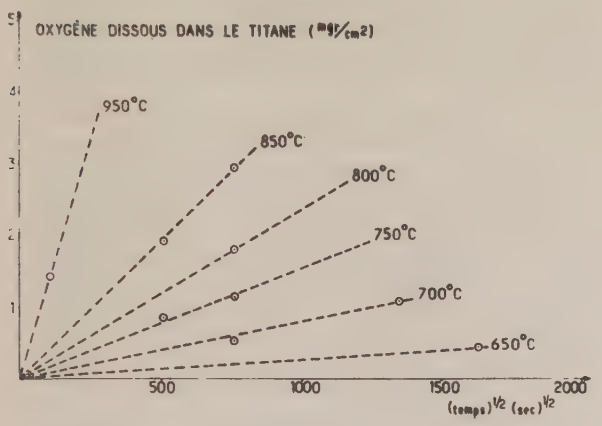


FIG. III - 17

Variation de $m_2 = \int_0^\infty C(x)\,dx$ en fonction de $\sqrt{t}$.

Les points expérimentaux correspondant à un essai isotherme sont alignés avec l'origine; par analogie, nous avons tracé les autres droites isothermes.

Nous constatons que ce problème est complexe; il mériterait d'être éclairci pour définir correctement les conditions d'application des lois de diffusion.

Notons que la composition $TiO_{0,35}$ trouvée par extrapolation à l'interface correspond, selon Andersson et al., à un maximum du paramètre cristallin *a*. Or, d'après Kofstad, à ce maximum serait associée la fissuration de la solution solide. Ceci pourrait expliquer que, dans nos conditions d'oxydation, nous n'ayons pas trouvé de valeurs supérieures à 25 at % environ. Dans ces conditions, la présence des différentes phases comprises entre les compositions Ti_3O et TiO_2 doit dépendre du moment où est arrêté l'essai d'oxydation; en effet, si l'essai est arrêté immédiatement après la fracture du film d'oxyde, tous les oxydes inférieurs seront oxydés à l'état de TiO_2. Ceci peut d'ailleurs se produire au cours du refroidissement de l'échantillon.

Nous pouvons, à partir de la détermination des profils de concentration de l'oxygène dans le titane, atteindre la masse totale m_2 d'oxygène qui a diffusé dans le métal au cours de l'oxydation (*). En outre, à partir de la mesure de l'épaisseur des différentes couches d'oxyde d'une part et, d'autre part, de la masse volumique de l'oxyde $\rho = 4{,}2\ g/cm^{-3}$ (valeur inférieure à la valeur théorique), nous avons calculé la valeur de la masse m_1 d'oxygène dans tout l'oxyde. Nous avons alors vérifié que la somme $m_1 + m_2$ donne une valeur en accord avec la valeur expérimentale déterminée par thermogravimétrie.

(*) La masse m_2 d'oxygène qui a diffusé dans le métal satisfait bien à la relation de diffusion $m_2 = At^{1/2}$ où A est une constante qui dépend de la température (fig. III-17).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons étudié le comportement du titane au cours d'essais d'oxydation dans l'oxygène pur sous pression atmosphérique pour des températures comprises entre 650 et 950 °C et pour des durées inférieures à 750 heures.

Nous avons, dans ce travail, cherché à séparer les deux composantes caractérisant l'oxydation du titane, à savoir la formation de la couche superficielle d'oxydes et la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent.

Les principaux résultats de notre étude sont les suivants :

① La loi cinétique d'oxydation déterminée à l'aide d'essais thermogravimétriques présente deux régimes successifs, hormis une courte période tout au début de l'oxydation pendant laquelle le régime est assez mal défini en raison de l'instabilité initiale des conditions de pression et de température, instabilité inhérente à tout essai d'oxydation. Après cette période, on distingue successivement :

— un régime pseudo-parabolique qui, dans le cadre de la théorie de Wagner, indiquerait que le phénomène est contrôlé par la diffusion des ions à travers le film d'oxyde;

— un régime pseudo-linéaire, qui intervient après une nette accélération de l'oxydation. Cette transition entre les lois parabolique et linéaire intervient d'autant plus tôt que la température d'oxydation est élevée; elle se produit en fait sensiblement pour la même augmentation de poids.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés antérieurement par d'autres auteurs et notamment par Kofstad.

Cependant, des essais complémentaires, réalisés avec une thermobalance de grande sensibilité, ont révélé que ces deux lois précédentes sont en fait constituées d'une succession de courts régimes paraboliques; la fin de chacun de ces régimes élémentaires correspond sensiblement à la même prise de poids par unité de surface (de l'ordre de 0,43 mg/cm^{-2}). Ce résultat important suggère la formation répétée de couches d'oxydes sous la forme de strates parallèles, la croissance de chacune de ces couches élémentaires étant assurée par la diffusion ionique.

② Afin d'étayer notre hypothèse relative à la formation successive de strates parallèles d'oxyde et de compléter notre interprétation relative à la cinétique, nous avons réalisé une étude métallographique de la couche d'oxyde par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X et des électrons.

Ces essais ont effectivement confirmé que l'oxyde est constitué d'une série de strates parallèles d'épaisseur sensiblement constante.

Cet oxyde stratifié est de couleur blanc-jaunâtre, il est composé du dioxyde de titane TiO_2, de structure rutile. Outre ces différentes couches parallèles, on observe à la surface du métal une mince couche d'oxyde, d'un micron environ d'épaisseur, dont la couleur est noire et qui est très adhérente au métal sous-jacent. Cette mince couche est constituée des oxydes TiO, Ti_2O_3 et de l'oxyde sous-stoechiométrique TiO_{2-x} de structure rutile.

De plus, l'oxyde obtenu pour des températures de l'ordre de 700 °C présente à sa surface des figures de croissance. Des essais complémentaires, réalisés sur des échantillons mono et polycristallins, ont montré que la forme et l'orientation de ces figures dépendent étroitement de l'orientation du métal sous-jacent. Ces figures de croissance se retrouvent d'ailleurs sur chaque surface externe de chaque strate élémentaire d'oxyde. Ceci serait bien en faveur d'un mécanisme répété de croissance de l'oxyde. Par contre, l'oxyde obtenu pour des essais d'oxydation à plus basse température (500 à 600 °C, par exemple) ne présente plus de telles figures de croissance. Ces résultats peuvent apporter des éléments d'information relatifs à la nature des ions qui diffusent dans la couche d'oxyde. En effet, par analogie avec ce qui se passe pour l'oxydation des métaux contrôlée par diffusion cationique et pour lesquels on observe des figures de croissance, on peut penser que l'oxydation du titane aux hautes températures du domaine α serait contrôlée par la diffusion des ions titane et la croissance de l'oxyde s'effectuerait à l'interface oxyde-oxygène. Par contre, à basse température, la diffusion de l'oxygène s'effectuerait à l'interface oxyde-métal, ce qui expliquerait dans ces conditions l'absence de figures de croissance.

③ Afin de compléter ce travail, et d'illustrer le rôle important joué par l'oxygène dissous dans le titane sur le comportement de celui-ci au cours de son oxydation en phase α, nous avons étudié, d'une part, la diffusion de l'oxygène dans le titane et, d'autre part, la modification des paramètres cristallins a et c du titane α et de la microdureté en fonction de la teneur en oxygène.

La détermination des profils de diffusion a été effectuée en déterminant point par point la concentration d'oxygène à l'aide de la méthode de micro-analyse fondée sur l'utilisation de la réaction nucléaire $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$.

En première approximation, les profils peuvent être interprétés par une courbe représentative d'une fonction erreur complémentaire; ceci serait en accord avec la théorie de la *diffusion en phase homogène* avec formation d'une seconde phase en surface. Nous avons alors, pour chaque température, calculé le coefficient de diffusion correspondant qui vérifie la relation :

$$D = 0{,}45 \exp\left(-\frac{48\,000}{RT}\right)$$

Cependant, d'après cette interprétation, la concentration à l'interface métal-oxyde dépendrait de la température mais serait, pour appliquer ce modèle, indépendante du temps d'oxydation. Toutefois, d'après les résultats, cette concentration, quelles que soient les conditions d'oxydation, serait toujours nettement inférieure à la valeur à saturation de 34 atomes %, donnée par le diagramme d'équilibre Ti-O.

Afin d'élucider ce point important, nous avons proposé d'autres types d'ajustements des profils expérimentaux. Dans un premier temps, nous avons, à l'aide de la méthode des moindres carrés, ajusté aux points expérimentaux une fonction erreur complémentaire sans imposer de conditions particulières à l'interface : la valeur de la concentration à l'interface métal-oxyde dépend alors à la fois du temps et de la température d'oxydation. Cet ajustement serait cependant relativement moins bon que le précédent. En constatant un écart systématique des points expérimentaux par rapport aux courbes théoriques, nous avons, dans un deuxième temps, interprété d'une façon plus satisfaisante les profils de diffusion à l'aide d'une solution qui consiste en trois fonctions *erfc*, comme si le système était composé de trois domaines allant respectivement de 25 at % O, pour l'interface métal-oxyde à 14 at % O environ, puis de 14 à 7 at % O et enfin de 7 at % O jusqu'au métal pur. Selon cet ajustement, la valeur de la concentration en oxygène à l'interface métal-oxyde serait dans tous les cas de 25 at % environ, c'est-à-dire proche de la composition Ti_3O. Il est intéressant de remarquer que les coefficients de diffusion correspondant à chaque *erfc* sont différents, mais que ceux correspondant à la zone la moins riche en oxygène sont sensiblement identiques à ceux proposés ci-dessus. Notons, de plus, que les coefficients de diffusion calculés pour la zone la plus riche en oxygène sont sensiblement dix fois plus faibles que ceux correspondant aux plus faibles concentrations en oxygène.

Si l'on rapproche ce découpage en trois zones de celui observé sur des sections polies chimiquement d'échantillons oxydés, on constate l'existence de zones de réactivité différente dont les limites correspondent aux compositions voisines de Ti_6O et $Ti_{12}O$ rapportées précédemment. Dans la zone proche de l'oxyde on observe notamment la présence de fines plaquettes épitaxiques.

Afin de compléter l'étude de la diffusion, nous avons déterminé par rayons X l'évolution des paramètres cristallins a et c du titane α : ceux-ci augmentent d'une façon continue avec la teneur en oxygène. Cependant, ils présentent dans leurs variations des anomalies au voisinage des compositions Ti_6O et $Ti_{12}O$. Il est difficile, actuellement, de relier ces anomalies à des distributions ordonnées de l'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques du titane α, bien que des phénomènes d'ordre aient déjà été rapportés par certains auteurs, en particulier par Dubertret pour les compositions Ti_3O et Ti_6O.

Le rapport c/a augmente avec la teneur en oxygène, ce qui signifie que l'introduction d'un atome d'oxygène dans le réseau hexagonal du titane entraîne une distorsion qui ne possède pas une symétrie sphérique; ceci provient du fait que le rapport c/a du titane étant inférieur au rapport $c/a = 1{,}633$ de l'empilement compact idéal, l'insertion octaédrique doit être un ellipsoïde dont l'axe le plus petit est rapport à l'axe « c »; par suite, un atome d'oxygène entraînera une déformation plus grande selon cet axe. De plus, d'après la structure h.c. du titane α, les sites interstitiels octaédriques sont situés sur des « canaux » de diffusion plus facile parallèlement à l'axe c. Lorsque la teneur en oxygène augmente fortement, on peut penser que, pour des raisons d'encombrement, la diffusion selon cet axe sera alors plus lente.

Les variations de la microdureté avec la teneur en oxygène sont assez complexes. Toutefois, pour des concentrations inférieures à 7 at % environ, la microdureté varie sensiblement linéairement avec la concentration et ne dépend pas des conditions d'oxydation. Par contre, au delà de cette teneur, les conditions d'oxydation (durée et température) influent d'une manière sensible sur la microdureté. Nous avons, en outre, constaté que ces variations présentent de nettes discontinuités aux environs de 7 et 14 at % O. Ces deux valeurs sont à rapprocher de celles indiquées dans l'étude de la diffusion et des paramètres cristallins.

ANNEXE I

ANALYSE QUANTITATIVE DE LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE

La méthode d'analyse fondée sur l'observation directe des réactions nucléaires consiste à bombarder l'échantillon étudié à l'aide d'un faisceau de particules mono-énergétiques de deutons par exemple. Ces particules pénètrent dans la matière et donnent lieu à des réactions nucléaires. Il y a alors création de noyaux résiduels et émission de nouvelles particules. L'enregistrement du spectre d'énergie des particules émises permet l'analyse de l'élément bombardé par les deutons.

En effet, l'énergie maximale de ces particules est spécifique du noyau impliqué dans la réaction nucléaire correspondante, ce qui permet de déterminer la nature des éléments présents au voisinage de la surface de l'échantillon, sur une profondeur de quelques microns [25, 52, 53, 54]. Par exemple, lors du bombardement d'un échantillon de titane, par un faisceau de deutons de 900 KeV, la profondeur intéressée par le dosage est de l'ordre de 5 µm. La précision de la mesure des concentrations absolues par cette méthode est, dans le cas de l'oxygène 16, meilleure que 5 % pour des durées de bombardement n'excédant pas quelques minutes dans la plupart des cas. Il est possible de mettre en évidence des quantités d'oxygène de 10^{-12} g/cm^3, ce qui correspond à environ 2×10^{14} atomes d'oxygène par cm^2 [25].

Nous avons utilisé l'accélérateur Van de Graff, de 2 MeV, du Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure. Cet accélérateur fournit un faisceau de particules, par exemple de deutons. Le faisceau, à la sortie d'un aimant, est parfaitement monocinétique. La résolution en énergie étant de 170 eV à 2 MeV. Son intensité peut atteindre quelques micro-ampères; quant à son diamètre, après passage dans un diaphragme, il est de l'ordre de 1 mm. La figure A-1 montre l'ensemble du dispositif accélérateur-chambres de mesure, tandis que la figure A-2 montre en gros plan la chambre que nous avons utilisée pour nos expériences : dans cette chambre, les échantillons sont positionnés sur une réglette, un système de moteur pas à pas permettant le déplacement automatique et à distance de celle-ci, ce qui autorise la mise en place et l'étude de plusieurs cibles sur chaque réglette.

Les échantillons étant placés sous vide secondaire, perpendiculairement au faisceau incident, la détection des particules chargées émises est réalisée à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur ORTEC. Un film de mylar placé devant le détecteur élimine les particules rétrodiffusées (diffusion élastique). L'angle solide de détection est de 3×10^{-2} stéradian (détecteur de 3 cm^2 placé à 10 cm de la cible), l'angle de détection étant de 150°.

Les impulsions ainsi détectées sont alors amplifiées, mises en forme, puis analysées à l'aide d'un analyseur Intertechnique à 400 canaux (fig. A-3). L'intégrateur de courant permet de déterminer la quantité de courant du faisceau incident qui a frappé l'échantillon. Cet intégrateur permet également de bloquer l'ensemble de comptage lorsqu'une quantité de courant appelée dose est atteinte. Ainsi, au cours d'une expérience, l'ensemble des échantillons sont analysés dans des conditions parfaitement similaires $\int I_d \, dt = \text{cte}$.

Nous avons représenté, à titre d'exemple, sur la figure A-4, le spectre d'énergie des protons émis lors du dosage de l'oxygène, à l'aide de la réaction $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$, contenu dans deux échantillons de titane avec des concentrations différentes.

Considérons maintenant un deuton arrivant sur la surface de l'échantillon avec l'énergie $E_d(o)$ (fig. A-5); il pénètre dans le métal jusqu'à une profondeur x, point C de la figure, où a lieu la réaction $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$. Pendant ce parcours, le deuton a subi une perte d'énergie et sa nouvelle énergie en C est $E_d(x)$. Le proton émis en C a une énergie $E_p(x)$ donnée par l'équation cinématique. Ce proton effectue dans le métal le parcours $x/\cos\theta$ (θ étant l'angle de détection, l'échantillon étant perpendiculaire au faisceau de deutons) pendant lequel il subit une perte d'énergie. Son énergie à la surface de l'échantillon est $E_p(o)$ et elle baisse encore lors de la traversée du mylar par le proton; l'énergie du proton arrivant sur le détecteur est alors $E^m_p(o)$. Cette énergie sera d'autant plus faible que le proton détecté correspondant sera émis à une profondeur plus

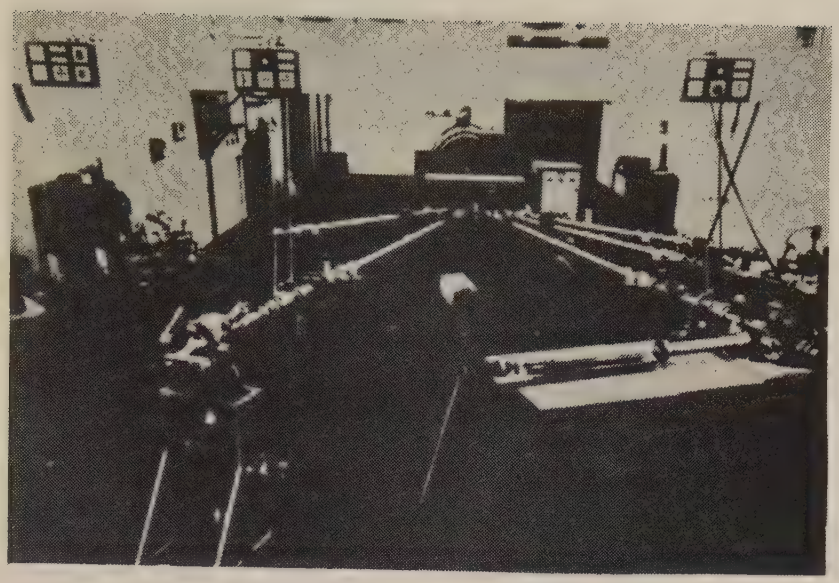


FIG. A - 1

Vue générale de l'accélérateur et des chambres de dosage.

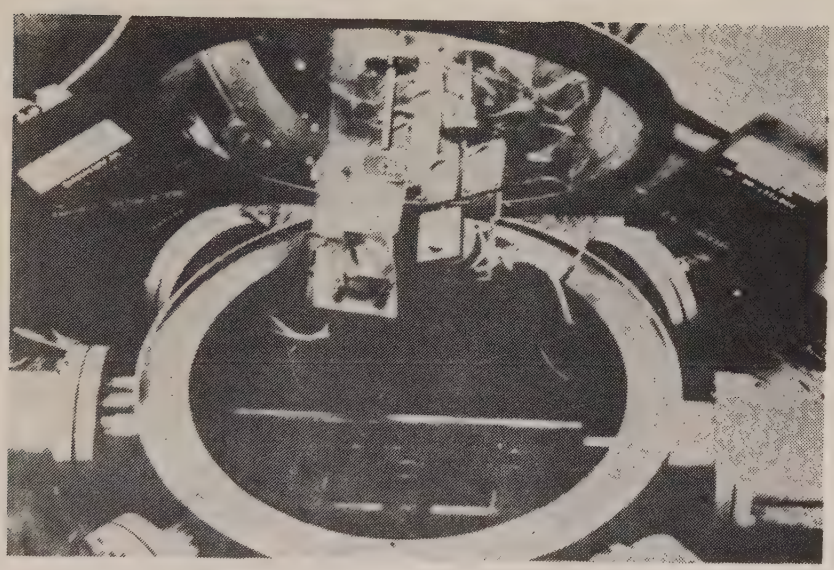


FIG. A - 2

Chambre de dosage.

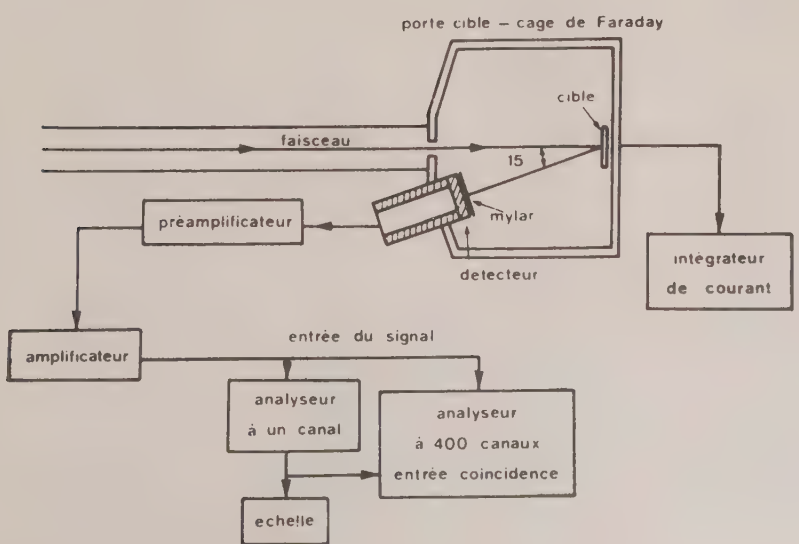


FIG. A - 3

Schéma de principe de l'appareillage électronique.

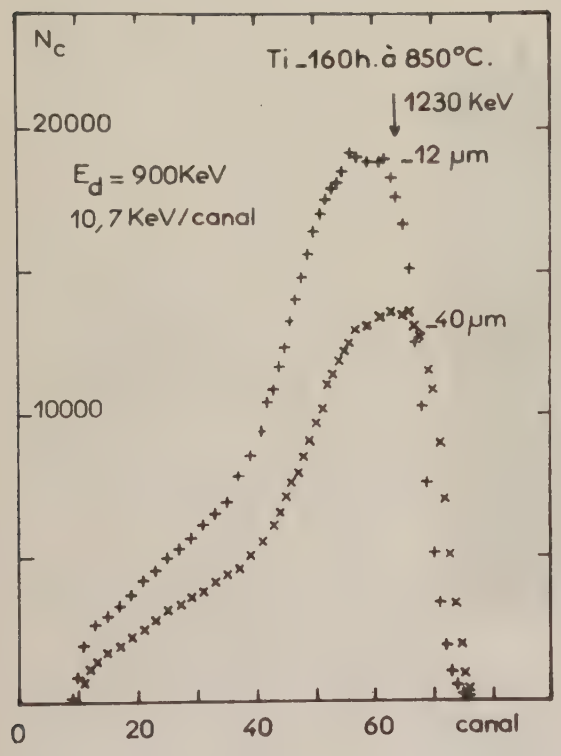


Fig. A - 4

Spectres de protons
correspondant aux échantillons de titane
de concentration différente (15 et 21 at %).

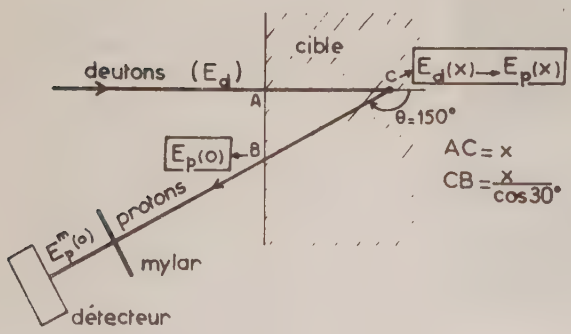


Fig. A - 5

Schéma de principe de la méthode d'analyse nucléaire
à l'aide de la réaction $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$.

grande. La profondeur intéressée par le bombardement est de quelques microns. Le nombre de protons ayant l'énergie $E^m_p(o)$ dépend de divers facteurs[29], le principal est la concentration en oxygène, paramètre que nous cherchons à déterminer dans ce travail.

Pour pouvoir déterminer l'énergie $E^m_p(o)$ des protons détectés, il faut connaître les pertes d'énergie des deutons et des protons dans le titane ainsi que les pertes d'énergie des protons dans le mylar. Les tables de Williamson, Boujot et Picard[55] donnent les relations parcours-énergie des deutons et des protons pour la plupart des éléments. Cependant, les valeurs pour le titane n'y figurent pas et il a donc fallu les déterminer. Cette détermination a été faite par interpolation à partir des données correspondant au calcium et vanadium de numéros atomiques 20 et 23 et qui encadrent le titane de numéro atomique 22.

Nous avons vérifié la validité de cette méthode de calcul en l'appliquant au cas du nickel de numéro atomique 28 à partir des valeurs données pour le fer et le cuivre de numéros atomiques 26 et 29 et en comparant ensuite les valeurs ainsi calculées à celles données par les tables de Williamson et al. L'erreur est inférieure à 5 % pour le domaine d'énergie utilisé.

Les tableaux A-1 et A-2 donnent les valeurs des parcours des deutons et des protons dans le titane et les pouvoirs d'arrêts correspondants calculés selon la méthode exposée ci-dessus.

Ces valeurs permettent de calculer pour les deutons l'énergie $E_d(x)$ à partir de l'énergie $E_d(o)$ et pour les protons l'énergie $E_p(o)$ à partir de $E_p(x)$.

La cinématique de la réaction nucléaire $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$ donne, pour une énergie $E_d(x)$, l'énergie correspondante $E_p(x)$ à la profondeur x. Les pertes d'énergie des protons dans le mylar sont calculées à partir de l'épaisseur équivalente en mm d'air de l'épaisseur du mylar (12 µm)[56].

Tableau A - 1

Relations parcours-énergie pour les deutons dans le titane et pouvoirs d'arrêts correspondants (valeurs calculées par interpolation).

E (MeV)	Parcours (10^{-4} . g . cm^{-2})	Pouvoir d'arrêt (10^2 MeV . cm^2 . g^{-1})
0,05	3,729	2,871
0,10	5,183	3,089
0,15	6,694	3,021
0,20	8,294	2,907
0,25	9,983	2,793
0,30	11,752	2,687
0,35	13,602	2,592
0,40	15,53	2,506
0,45	17,52	2,428
0,50	19,586	2,357
0,55	21,717	2,292
0,60	23,903	2,231
0,65	26,160	2,176
0,70	28,47	2,123
0,75	30,84	2,074
0,80	33,27	2,027
0,85	35,797	1,984
0,90	38,293	1,943
0,95	40,883	1,905
1,00	43,53	1,867

TABLEAU A - 2

Relations parcours-énergie pour les protons dans le titane et pouvoirs d'arrêt correspondants (valeurs calculées par interpolation).

E (MeV)	PARCOURS (10^{-4} g.cm^{-2})	POUVOIR d'arrêt (10^2 MeV cm^2.g^{-1})
0,05	2,594	3,089
0,10	4,149	2,907
0,15	5,878	2,687
0,20	7,765	2,506
0,25	9,797	2,358
0,30	11,957	2,232
0,35	14,24	2,124
0,40	16,637	2,028
0,45	19,143	1,943
0,50	21,770	1,867
0,55	24,493	1,797
0,60	27,323	1,734
0,65	30,257	1,676
0,70	33,290	1,622
0,75	36,427	1,571
0,80	39,667	1,524
0,85	43,00	1,480
0,90	46,633	1,439
1,00	53,583	1,365
1,10	61,12	1,298
1,20	69,03	1,238
1,30	77,29	1,184
1,40	85,977	1,135

Le tableau A-3 donne les différentes valeurs des énergies des deutons et des protons en fonction de la pénétration x. L'énergie des protons détectés est reportée sur la figure A-6.

La méthode de calcul de la concentration en oxygène dans le titane à partir des spectres d'énergie est semblable à celle utilisée dans le cas du zirconium [44]. Rappelons simplement dans son principe que cette méthode de calcul consiste à déterminer, à partir du plateau du spectre d'énergie des protons, le nombre de protons N correspondant à un calcul donné, donc à une épaisseur de titane Δx donnée. En utilisant un étalon d'oxygène, à savoir un film mince d'oxyde anodique de tantale d'épaisseur connue (fonction de la tension d'oxydation) (fig. A-7), il est alors possible de traduire N en nombre d'atomes d'oxygène par cm^2 correspondant à l'épaisseur Δx sous la surface et de calculer ainsi la concentration en oxygène.

Les relations parcours-énergie des protons émis adoptées pour ce calcul ont été en fait déterminées pour une concentration nulle en oxygène. Or, les atomes d'oxygène en solution dans le titane entraînent une modification du pouvoir d'arrêt du métal pour les deutons et les protons, cette modification dépendant de la concentration en oxygène.

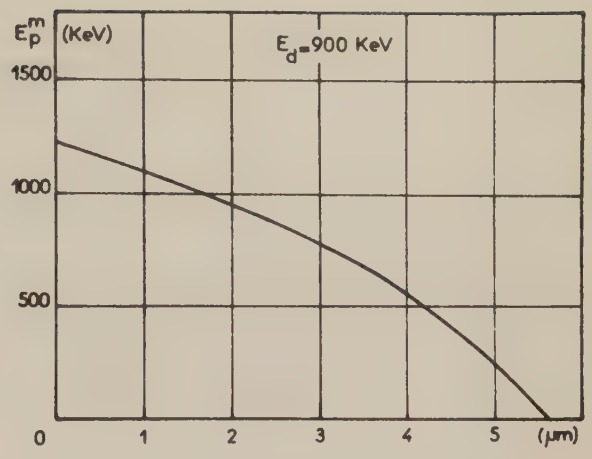


FIG. A - 6

Relation entre l'énergie des protons détectés et la longueur de leur parcours dans le titane pour la réaction $^{16}O\ (d, p)\ ^{17}O$ *.

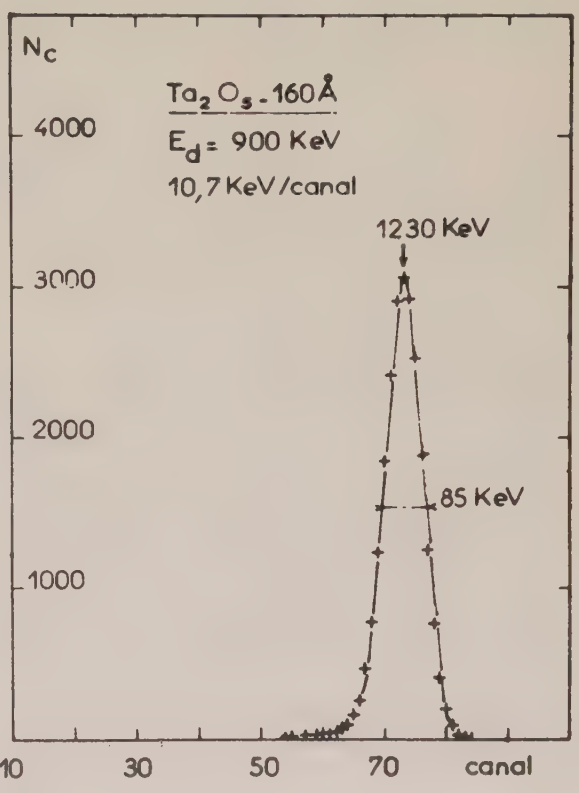


FIG. A - 7

Spectre de protons correspondant à une couche mince correspondant à une couche mince d'oxyde de tantale Ta_2O_5.

Le pouvoir d'arrêt d'un alliage Ti-O de concentration en oxygène C est donné par la relation :

$$\frac{dE}{d(\rho x)_{Ti-O}} = \frac{M_1\left(\frac{dE}{d(\rho x)}\right)_{Ti} + M_2\left(\frac{dE}{d(\rho x)}\right)_O}{M_1 + M_2}$$

dans laquelle le pouvoir d'arrêt de l'alliage Ti-O est exprimé en MeV.cm^2/g.

TABLEAU A - 3

Relations parcours-énergie pour les deutons et les protons dans le titane α dans les conditions expérimentales d'irradiation par les deutons.

x (µm)	$\frac{x}{\cos 30^\circ}$ (µm)	$E_d(x)$ (KeV)	$E_D(x)$ (KeV)	$(E_D(o)$ (KeV)	$E_D^{mylar}(o)$ (KeV)
0	0	900	1 580	1 580	1 230
0,5	0,578	855	1 545	1 520	1 160
1	1,155	810	1 515	1 460	1 100
1,5	1,733	765	1 482	1 400	1 030
2	2,310	720	1 450	1 330	945
2,5	2,887	670	1 415	1 260	860
3	3,465	620	1 380	1 190	765
3,5	4,043	570	1 347	1 135	680
4	4,620	515	1 307	1 050	545
4,5	5,197	460	1 270	970	405
5	5,755	405	1 233	885	245
5,5	6,352	345	1 193	805	55
6	6,930	285	1 150	705	—
6,5	7,507	220	1 107	600	—
7	8,085	150	1 060	495	—
7,5	8,663	75	1 017	375	—

M_1 et M_2 sont les masses respectives de titane et d'oxygène contenues dans le volume $(x.S)$, x étant le parcours des deutons dans l'alliage et S la surface irradiée, les masses M_1 et M_2 sont données par les expressions :

$$M_1 = M_{Ti} \frac{6}{N_A} \frac{(x.S)}{V}$$

$$M^2 = M_O \frac{(x.S)}{V} \frac{6}{N_A(1-C)}$$

M_{Ti} et M_O étant les masses atomiques du titane et de l'oxygène,

N_A le nombre d'Avogadro,

V le volume de la maille élémentaire h.c. du titane α pour la concentration C en oxygène.

A priori, nous ne connaissons pas la concentration réelle C en oxygène de l'échantillon analysé. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé la méthode de calcul développée pour le zirconium [44]. Aussi faut-il déterminer le pouvoir d'arrêt de l'alliage Ti-O considéré et la nouvelle relation parcours-énergie correspondante, à partir de C_1, valeur obtenue par analyse nucléaire. Nous pouvons ainsi calculer une nouvelle valeur C_2 de la concentration et procéder à partir de C_2 à une nouvelle itération. Les calculs ont montré que deux itérations étaient suffisantes pour approcher avec une bonne précision la vraie valeur C de la concentration. Le calcul de C en fonction de C a été fait systématiquement afin de déterminer la relation $C(C_1)$. Cette relation permet d'obtenir directement la vraie concentration C en fonction de C_1 qui est déterminée par l'analyse (fig. A-8).

La méthode d'analyse décrite permet donc d'aboutir à la concentration vraie d'oxygène. Mais la réaction $^{16}O(d,p)^{17}O^*$ n'est pas la

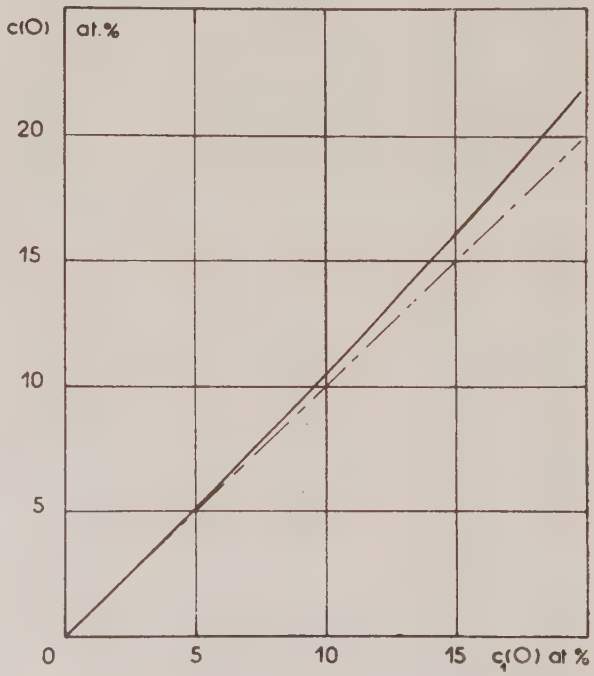


FIG. A - 8

Concentration vraie C en oxygène en fonction de la concentration C_1 déterminée par analyse nucléaire.

seule analysable à partir d'un faisceau de deutons.

Par exemple, nous nous sommes servis des réactions :

$^{14}N\ (d,\alpha)\ ^{12}C^*$ $^{14}N\ (d,\alpha)\ ^{12}C$	pour le dosage de l'azote
$^{19}F\ (d,\alpha)\ ^{17}O^*$ $^{19}F\ (d,\alpha)\ ^{17}O$	pour le dosage du fluor
$^{12}C\ (d,p)\ ^{13}C$	pour le dosage du carbone.

Afin d'avoir des concentrations vraies, il faut se servir d'étalons :

- d'azote
  donnant une concentration en ^{14}N de $3{,}06.10^{17}$ at/cm^2,
- de fluor
  donnant une concentration de $3{,}17.10^{16}$ at/cm^2,
- de carbone. Cet étalon est fabriqué par implantation de carbone sur un échantillon de titane. L'implantation est effectuée sur une profondeur inférieure à 800 Å et fournit une concentration de $1{,}4.10^{16}$ at/cm^2.

ANNEXE II

Attaque du titane par une solution de brome

L'observation de la couche interne de l'oxyde noir ne peut se faire directement étant donné que ce dernier est adhérent au métal, contrairement à l'oxyde blanc.

Il faut donc une méthode permettant de détacher cette couche : celle-ci est basée sur le principe suivant : attaquer le métal sans toucher à l'oxyde.

Cette méthode, décrite par Douglass et al.[32], consiste en l'attaque du titane par une solution à 10 % de brome dans l'acétate d'éthyle chauffée au reflux à 75 °C.

Préparation de l'échantillon

L'échantillon de titane, ayant subi une oxydation, est enrobé d'oxyde. La solution attaque seulement le métal, il faut donc mettre à nu une partie de celui-ci en effectuant un polissage sur une arête de l'échantillon. Deux aspects antagonistes se présentent :

- la surface d'attaque doit être la plus grande possible pour que la réaction se fasse assez rapidement;
- l'entaille ne doit pas être trop forte pour garder une grande partie de l'oxyde.

Un compromis est schématisé sur la gauche de la figure A-9. L'entaille faite laisse la majeure partie de l'oxyde et elle est effectuée sur une grande arête de l'échantillon parallélépipédique.

Après l'attaque du métal reste l'oxyde, comme le montre la droite de la figure A-9.

Description de l'appareillage

Le brome étant un produit très toxique, l'ensemble de l'appareillage est monté sous hotte afin d'éliminer les éventuelles fuites de brome.

Le schéma de principe de l'appareil est décrit sur la figure A-10. Dans un tricol sont introduits 450 ml d'acétate d'éthyle puis, goutte à goutte, 50 ml de brome formant 500 ml de solution à 10 %.

Les trois orifices servent à placer successivement la coupelle porte-échantillon, un réfrigérant et un thermomètre.

— La coupelle porte-échantillon, supportée par une tige en verre, est elle-même en verre et de forme cylindrique. Elle sert aussi à recueillir les morceaux d'oxyde séparés de l'échantillon lors de l'attaque du métal.

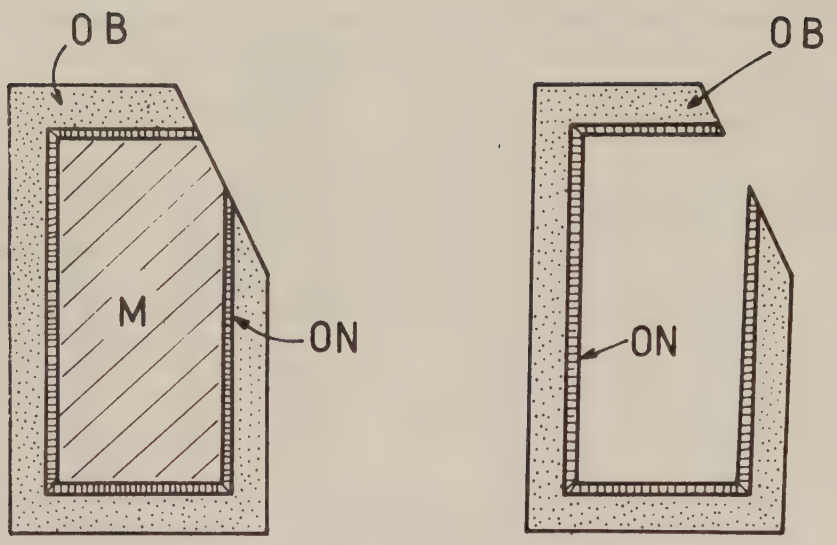


FIG. A - 9
Schéma de l'échantillon soumis à l'attaque au brome
1° lors de l'introduction dans la solution d'attaque;
2° résultat de l'attaque, le métal est passé dans la solution,
reste seulement l'oxyde blanc à l'extérieur, servant de support à l'oxyde noir.

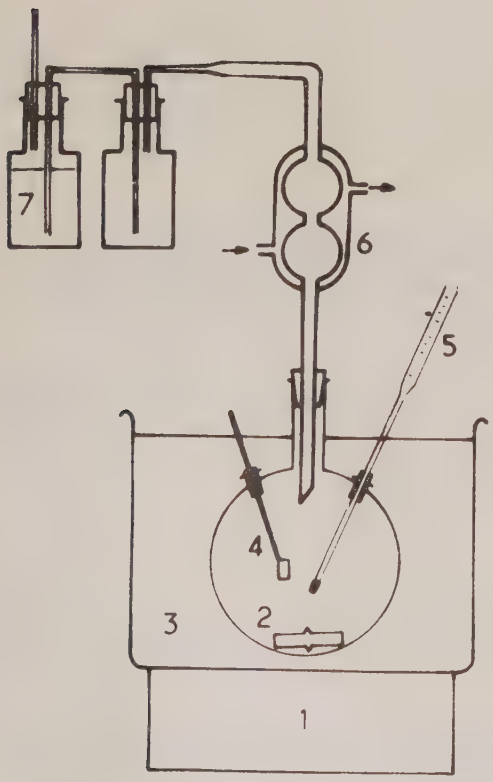


FIG. A - 10

Schéma de l'appareillage utilisé pour l'attaque du titane par le brome.

1. Chauffage et agitation.
2. Agitateur magnétique.
3. Bain d'huile.
4. Porte-échantillon.
5. Thermomètre.
6. Réfrigérant.
7. Piège du brome.

— Le réfrigérant sert à assurer le reflux de la solution et à piéger une partie du brome qui s'échappe.

— Le thermomètre permet de vérifier la température du reflux.

L'ensemble est plongé dans un bain d'huile, lui-même mis en température par une plaque chauffante munie d'un dispositif d'agitation magnétique; un barreau aimanté étant introduit dans l'enceinte réactionnelle.

Enfin, à la suite du réfrigérant, qui peut laisser passer un peu de brome, est monté un piège composé d'une solution 1 N de bromure de sodium dans l'eau, il s'établit alors un complexe très stable formé selon la réaction :

$$Br_2\,(g) + Br^-\,(aq) \leftrightharpoons Br_3^-\,(aq)$$

BIBLIOGRAPHIE

1. E. S. Bumps, H. D. Kessler et M. Hansen. — *Trans. of the A.S.M.*, vol. 45, 1953, p. 1008.

2. T. H. Schofield et A. E. Bacon. — *J. of the Inst. of Metals*, vol. 84, 1955, p. 47.

3. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna et A. Magneli. — *Acta Chem. Scand.*, vol. 11, 1957, p. 1641.

4. S. Andersson, B. Collen, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magneli, H. Pestmalis et S. Asbrink. — *Acta Chem. Scand.*, vol. 11, 1957, p. 1653.

5. B. Holmberg. — *Acta Chem. Scand.*, vol. 16, 1962, p. 1245.

6. P. G. Wahlbeck et P. W. Gilles. — *J. American Ceramic Soc.*, vol. 49, 1966, p. 180.

7. I. I. Kornilov. — « The Science, Technology and Application of Titanium », Pergamon Press (1970), p. 407.

8. G. W. Simmons et E. J. Scheibner. — *J. of Materials*, vol. 5, 1970, p. 933.

9. A. Dubertret. — Thèse Fac. Sc. Paris, 1970.

10. S. Yamaguchi, M. Koiwa et W. Hirabayashi. — *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 21, 1956, p. 2096.

11. A. E. Jenkins. — *J. of the Inst. of Metals*, vol. 82, 1953, p. 213.

12. M. Simnad, A. Spilners et O. Katz. — *Trans. AIME*, vol. 7, 1955, p. 645.

13. P. Kofstad, K. Hauffe et H. Kjollesdal. — *Acta Chem. Scand.*, vol. 12, 1958, p. 239.

14. T. Hurlen. — *J. of the Inst. of Metals*, vol. 89, 1960, p. 128.

15. J. Stringer. — *Acta Metal.*, vol. 8, 1960, p. 758.

16. J. Stringer. — *Acta Metal.*, vol. 8, 1960, p. 810.

17. P. Kofstad, P. B. Andersson et O. J. Krudtaa. — *J. Less-Common Metals*, vol. 3, 1961, p. 89.

18. C. J. Rosa. — *Met. Trans.*, vol. 1, 1970, p. 2517.

19. V. I. D'Yachkov et V. I. Tikhomirov. — *Fiz. Metal. Metalloved*, vol. 30, 1970, p. 99.

20. M. Azzopardi, A. Galerie et J. Besson. — C.R. Acad. Sc. Paris, vol. 274, 1972, série C, p. 181.

21. J. Com-Nougue. — Cinétique comparée d'oxydation en fonction de la température du zirconium et du titane α (h.c.) et de leurs alliages Zr-O et Ti-O. Conséquences de l'oxygène en solution solide sur les propriétés mécaniques du zirconium et sur les paramètres structuraux du titane. Thèse, Paris, 1972.

22. P. Kofstad. — « High-Temperature Oxidation of Metals », John Wiley, 1966.

23. A. D. Mc Quillan et P. Mc Dougall. — « The Science, Technology and Application of Titanium », Pergamon Press (1970), p. 745.

24. Bardolle. — Rapport d'activité de la R.C.P. Titane (C.N.R.S.), n° 244.

25. G. Amsel et D. Samuel. — *Anal. Chem.*, vol. 39, 1967, p. 1689.

26. G. Amsel et D. Samuel. — *Phys. Chem. Sol.*, 23, 1962, 1707.

27. G. Amsel et D. David. — *Rev. Phys. Appl.*, 4, 1969, 383.

28. B. Maurel, D. Dieumegard et G. Amsel. — *J. Elect. Chem. Soc.*, 119, 1972, 12.

29. G. Amsel, G. Béranger, B. de Gelas et P. Lacombe. — *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, 2246.

30. G. Amsel, D. David, G. Béranger et P. Boisot. — *Rev. Phys. Appl.*, 3, 1968, 373.

31. P. H. Morton et W. M. Baldwin. — *Trans. Amer. Soc. Metals*, 44, 1952, 1004.

32. D. Douglass et J. Van Londeyt. — *Acta. Met.*, 14. 1966, 491.

33. Dornelas. — Thèse, Paris (1967).

34. P. Kofstad. — « Nonstoichiometry, Diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxydes ». John Wiley. 1972.

35. J. Bénard. — « L'oxydation des métaux », Gauthier-Villars, Paris. 1964.

36. B. Leroy, G. Béranger et P. Lacombe. — Congrès sur la croissance cristalline, Marseille, 1971.

37. M. H. Davies et C. E. Birchenall. — *J. Metals.*, 7. 1951, 877.

38. M. Renaud et M. Rigaud. — *J. Less-Common Metals*, 32. 1973. 371.

39. J. Escaig et C. Sella. — C.R. Acad. Sc. Paris, 274, série B, 1972, 27.

40. P. Conjeaud. — *J. Rech. CNRS*, 32, 1955, 273.

41. P. Boisot, G. Béranger, D. David et G. Amsel. — 4e Congrès de la Fédération Européenne de Corrosion, sept. 1969, Amsterdam.

42. G. Béranger. — Relations entre la cinétique d'oxydation du zirconium α et les phénomènes de diffusion de l'oxygène dans le film d'oxyde et le métal sous-jacent. Thèse, Paris (1967), Rapport CEA n° 1130.

43. G. Amsel, C. Béranger, P. Boisot. — *Rev. Phys. Appl.*, 3, 1968, 373.

44. P. Boisot. — Etude par la réaction nucléaire $^{16}O\ (d, p)\ ^{17}O^*$ de l'oxygène dans le zirconium α au cours de son oxydation à haute température et de ses relations avec la structure de la solution solide Zr-O. Thèse, Orsay (1972).

45. G. Amsel, C. Cherki, G. Feuillade et J.-P. Nadai. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 30, 1969, 2117.

46. A. V. Revyakin, cité dans Kofstad. — « High-Temperature Oxidation of Metals », Wiley and Sons (1966), p. 161.

47. W. P. Roe, H. R. Palmer et W. R. Opie. — *Trans. A.S.M.*, 52 (1960), 191

48. E. de Paula e Silva. — Rôle de l'oxygène interstitiel sur le durcissement induit par le vieillissement après déformation du zirconium et du titane α (hexagonaux compacts). Thèse, Paris, n° 172, 1972.

49. M. V. Cohen. — *Rev. Scient. Inst.*, 6, 1935, 68.

50. P. Boisot et G. Béranger. — C.R. Acad. Sc. Paris, 269, série C, 1969, 587.

51. E. de Paula e Silva, E. A. Garcia, G. Béranger et P. Lacombe. — 3e Journée du Titane et de ses alliages, 1973.

52. G. Amsel. — Thèse, *Annales de Physiques*, 9 (1964), 297.

53. D. W. Palmer. — « Nuclear Instruments », 38 (1965), 187.

54. R. W. Ollerhead, E. Almquist et J. A. Kuehner. — *J. Appl. Phys.*, 37 (1966), 2440.

55. C. F. Williamson, P.-J. Boujot et J. Picard. — Rapport C.E.A. R 3042.

56. W. Whalling. — « Handbuch der Physik », 34 (1958), 215.

57. E. S. Bumps, H. D. Kessler et M. Hansen. — *Trans. A.S.M.*, 44 (1952), 518.

58. A. D. Mc Quillan et M. K. Mc Quillan. — « Titanium », Londres, 1956, 248.